Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON
W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

172. BAND, 5. HEFT

MIT 30 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 4. FEBRUAR 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 172 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Pavlíková, M., und J. Zýka, Reduktometrische Bestimmung von Kupfer mit Hydrochinon 321

Geyer, R., K. Doerffel und H. Kirst, Ein besonders einfaches Verfahren zur spektrochemischen Lokalanalyse. Mit 5 Textabbildungen 326

Eckhard, S., und A. Püschel, Volumen-, Temperatur- und Intensitätsmessungen an Knallgasflammen. Mit 11 Textabbildungen 334

Abd el Raheem, A. A., Adbel Aziz Amin and A. S. Moustafa, The Use of Omega Chrome Fast Blue 2 G in the Microdetermination of some Metals. With 7 Figures in the Text 347

Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part. IV. Direct Complexometric Titration of Iron(III) with EDTA using 2-Hydroxy-3-naphthoic Acid as Indicator 356

den Boef, G., und A. Daalder, Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. IV. Die Bestimmung von Chrom(III) 360

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Karls-Universität Prag

Reduktometrische Bestimmung von Kupfer mit Hydrochinon*

Von

MILUŠE PAVLÍKOVÁ und JAROSLAV ZÝKA

(Eingegangen am 29. Mai 1959)

Schon in unseren ersten Veröffentlichungen, die sich mit der Anwendung verschiedener organischer Verbindungen als reduzierender Reagentien in der quantitativen Analyse befassen, haben wir festgestellt, daß Hydrochinon viele günstige Eigenschaften hat, besonders was die Stabilität seiner Lösungen anbelangt. Wir haben deshalb die Anwendungsmöglichkeiten von Hydrochinon systematisch studiert und auf der Grundlage dieser Untersuchungen eine Reihe von volumetrischen Bestimmungsmethoden ausgearbeitet. Es sind dies Bestimmungsmethoden für Brom, Bromat, Jodat, Hexacyanoferrat(III), Chlor und Jod[19,20], für Dichromat, Vanadat, Cer(III) und Gold(III)[19], Iridium(IV)[1], Thallium(III)[8], für die indirekte Bestimmung höherer Blei- und Manganoxyde[9], für Persulfate, Cer(III)-salze neben anderen oxydierenden Stoffen (nach Reaktion mit Mangan(II)-salzen)[11] und für Azide (nach einer Austauschreaktion mit Silberchromat)[6]. Titrationen mit Hydrochinon können auch angewendet werden für die Bestimmung von Cr und V in Stählen[19], V in Schiefer[28], Ce in Arzneimitteln[7], Monazitsanden, Glühstrümpfen, Legierungen[12] usw., in Spezialstählen[15] mit polarometrischer Indikation, sowie für die Mikrobestimmung von Gold in Injektionslösungen, Tabletten und in biologischem Material[2]. Wir haben auch die Stabilität der Hydrochinonlösungen[13] untersucht und die Möglichkeit der gleichzeitigen potentiometrischen Bestimmung von Ce, V und Cr[14] geprüft. Silbersalze[16] können ebenfalls mit dem Hydrochinonreagens bestimmt werden.

Solche Hydrochinontitrationen werden mit gutem Erfolg schon in vielen analytischen Laboratorien durchgeführt und es ist zu erwarten, daß sie in der Zukunft in immer größerem Maße zur Anwendung kommen werden[22].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Reaktion von Hydrochinon mit Kupfer(II)-salzen. Nach unseren Feststellungen werden Kupfer(II)-ionen unter geeigneten Bedingungen von Hydrochinon

* Diese Arbeit ist die 14. Veröffentlichung der Serie „Die Anwendung von Hydrochinon und ähnlichen reduzierenden Agentien in der Maßanalyse", die in der Zeit von 1955—1959 veröffentlicht worden sind (vgl. Literatur S. 326).

quantitativ zu Cu^{I} reduziert. Auf dieser Grundlage haben wir eine direkte potentiometrische Bestimmungsmethode für Kupfer ausgearbeitet, die breiteste praktische Anwendung finden kann.

Durchführung und Ergebnisse

Das Redoxpotential für das System Cu^{2+}/Cu beträgt 0,337 V. Für den Übergang Cu^{2+}/Cu^{+} sind in der Literatur Werte von 0,15—0,17 V angegeben. Das Redoxpotential dieses Systems ist nicht p_H-abhängig; aber in Gegenwart von Halogeniden[4] wie Bromiden und Chloriden oder auch von Acetaten zeigt es höhere Werte. (Eine Übersicht über die Werte des Redoxpotentials für Cu^{2+}/Cu^{+} vgl. [3]).

Kupfer(II)-salze können nicht mit Hydrochinon zu metallischem Kupfer reduziert werden. Wenn die Reduktion zu Kupfer(I) nach der Gleichung

$$2\ Cu^{2+} + C_6H_4(OH)_2 \rightarrow 2\ Cu^{+} + C_6H_4O_2 + 2\ H^{+}$$

für eine quantitative Bestimmung ausgenutzt werden soll, so muß man fordern, daß 1. das Hydrochinon quantitativ zum Chinon oxydiert wird und gleichzeitig die Reduktion der Kupferionen quantitativ vom zweiwertigen zum einwertigen Zustand verläuft, und daß 2. die Kupfer(I)-salze nach der Reduktion beständig sind, möglichst ohne Verwendung einer inerten Atmosphäre. Die erste Bedingung kann dadurch realisiert werden, daß durch Zusatz von genügenden Mengen an Halogeniden oder Acetaten das Redoxpotential so weit als möglich gesteigert wird. Die zweite Bedingung ist erfüllt, wenn man einen Überschuß an Thiocyanat zusetzt. Dadurch werden die Cu-Ionen in der einwertigen Form als unlösliches Kupfer(I)-thiocyanat gebunden und vor der Oxydation durch den Luftsauerstoff geschützt. Gleichzeitig wird durch Verlagerung des Gleichgewichtes die Kupferreduktion quantitativ.

Experimentelles

Reagentien. Zur Herstellung einer 0,1 n Hydrochinonlösung lösten wir 5,5 g der Verbindung (Hydrochinonum puriss. VCHZ-Czechoslovakia) in warmem dest. Wasser und füllten nach Abkühlen mit Wasser und Schwefelsäure so auf 1 l auf, daß die Lösung etwa 1—2% H_2SO_4 enthielt. Der Titer dieser Lösung wurde durch Titration von 25,00 ml 0,1 n Standarddichromatlösung in etwa 20% H_2SO_4 enthaltender Lösung nach KOLTHOFF[5] mit Diphenylamin als Indicator oder potentiometrisch[19] bestimmt. Verdünntere Lösungen wurden aus dieser Stammlösung hergestellt.

Die Kupfersulfatlösung für die Vorversuche wurde aus reinsten Substanzen hergestellt, der Kupfergehalt wurde elektrolytisch und jodometrisch bestimmt.

Die übrigen Lösungen waren ebenfalls von größtmöglichster Reinheit.

Apparatur. Die potentiometrischen Titrationen wurden mit dem p_H-Meter „PEHAVI" ausgeführt; als Indicatorelektrode wurde eine Platinfolie, als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelelektrode verwendet.

Um die günstigsten Bedingungen zu finden, führten wir die Bestimmung in Lösungen verschiedener Zusammensetzung durch.

Bei allen Versuchen wendeten wir 10—20 mg Cu an und titrierten potentiometrisch mit 0,1 n Hydrochinonlösung ohne Anwendung einer inerten Gasatmosphäre.

a) Bei Titration in einer Lösung, die 10—15 g Kaliumbromid, 1—5 g krist. Natriumacetat und 10 ml 10%ige Ammoniumthiocyanatlösung in einem Volumen von 70 ml enthielt, war die Potentialeinstellung genügend rasch und der Potentialsprung am Äquivalenzpunkt ausreichend (ΔmV/Δml = 800); aber die Ergebnisse waren zu niedrig. Die Fehler erreichten Werte bis zu —5%.

b) Die Titration in einer Lösung, die 2—4 g krist. Natriumacetat, 10 g Natriumchlorid und 10 ml 10%ige Ammoniumthiocyanatlösung in einem Endvolumen von 70 ml enthielt, verlief ähnlich. Der Potentialsprung war groß genug (ΔmV/Δml = 700), aber die Werte lagen noch niedriger mit einem Fehler bis zu —6%.

Arbeitete man in inerter Atmosphäre, so wurden die Fehler kleiner, aber die Werte waren immer noch zu ungenau.

Sehr gute Ergebnisse erhielten wir jedoch, als wir bei Zusatz von Ammoniumchlorid, Natriumacetat und einem genügenden Überschuß Ammoniumthiocyanat titrierten. Aus einer Reihe solcher Versuche ermittelten wir die optimalen Bedingungen und empfehlen folgende *Arbeitsweise:*

Zu einer Lösung, die 8—25 mg Cu^{2+} enthält, gibt man 25 ml 10%ige Natriumacetatlösung, 3 g Ammoniumchlorid und 5—10 ml 10%ige Ammoniumthiocyanatlösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 75 ml titriert man mit 0,1 bis 0,025 n Hydrochinonlösung (je nach Kupfergehalt der Probe) potentiometrisch unter Verwendung einer Mikrobürette. Das Potential stellt sich praktisch sofort ein, der Potentialsprung am Äquivalenzpunkt ist groß (ΔmV/Δml = 2500). Das Umkehrpotential liegt bei etwa 240 mV. Beim Beginn der Titration, nach Zugabe des Thiocyanats ist die Lösung grün. Die Farbe verschwindet, sobald etwa 90% der Cu^{2+}-Ionen reduziert sind.

Natriumacetat, Ammoniumchlorid und Ammoniumthiocyanat müssen in der angegebenen Reihenfolge zugesetzt werden. Wenn das Thiocyanat vor den anderen Substanzen zugefügt wird, geht die Reduktion nicht vonstatten.

Die Menge an Thiocyanat, die zugefügt wird, hat großen Einfluß auf den Verlauf der Titration. Man kann aber (bei Anwendung von 8—25 mg Cu^{2+}) den Thiocyanatzusatz in den Grenzen 3—10 ml 10%iger Thiocyanatlösung ändern, ohne daß die Titration beeinflußt wird. Verwendet man weniger als 3 ml Thiocyanatlösung, so wird der Potentialsprung zu klein und die Titration verläuft sehr langsam.

Bei Proben, die mehr als 30 mg Cu (30—60) enthalten, setzt man vorteilhaft größere Mengen aller Reagentien zu, also 6 g Ammoniumchlorid, 5 g Natriumacetat und 10—15 ml 10%ige Ammoniumthiocyanatlösung. Sind weniger als 5 mg Cu vorhanden (in unserem Versuch 0,5 mg) so ist es besser, die Titration in einem Endvolumen von nur 40 ml auszuführen und kleinere Mengen Thiocyanat (1—3 ml) anzuwenden.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse einiger Bestimmungen.

Das Bestimmungsverfahren wird durch Fremdionen verhältnismäßig wenig beeinflußt. Zu den nicht störenden Kationen gehören Ag^{+}, Hg^{+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+}, W^{VI} und Mo^{VI}. Viele Kationen dürfen sogar in einem großen Überschuß anwesend sein, wie aus Tab. 2 hervorgeht.

Tabelle 1. *Potentiometrische Bestimmung von Kupfer*

Angewendet mg Cu	Zugesetzt			Gefunden mg Cu	Differenz in Prozent
	g NH_4Cl	g NH_4COONa	ml 10%ige NH_4SCN-Lösung		
55,87	6	5	10	55,93	0,10
27,93	3	4	10	27,82	—0,40
22,35	3	2,5	8	22,32	—0,14
19,12	3	2,5	5	19,09	—0,15
17,21	3	3	5	17,20	—0,06
16,76	5	3	10	16,78	0,15
15,29	4	3,5	10	15,26	—0,19
13,38	3	2,5	5	13,34	—0,30
7,65	3	2,5	5	7,66	0,14
5,73	2,5	2,5	3	5,72	0,16
6,36	2,5	2,5	2,5	6,36	0
3,18	3	2,5	2	3,17	—0,31
1,27	3	2	2	1,28	0,79
0,64	3	2,5	3	0,62	—1,60

* Mittelwert von 3 Bestimmungen.

Tabelle 2. *Bestimmung von Kupfer in Gegenwart anderer Elemente*

Angewendet mg Cu	Zugefügt mg	Gefunden mg Cu	Differenz in Prozent
21,68	Ag 35	21,68	0
21,68	350	21,71	0,15
19,18	Hg 100	19,17	—0,05
19,18	1000	19,23	0,25
19,18	Ni 110	19,19	0,05
19,18	200	19,25	0,35
19,18	Ba 40	19,18	0
19,18	400	19,19	0,05
19,18	Zn 120	19,18	0
19,18	1200	19,20	0,10
19,18	Mn 250	19,21	0,15
19,18	2500	19,13	—0,25
21,68	Ca 100	21,70	0,10
21,68	1000	21,61	—0,35
21,68	Co 20	21,68	0
21,58	200	21,74	0,30
21,68	Pb 60	21,66	—0,10
21,68	600	21,73	0,25
21,68	Cd 35	21,67	—0,05
21,68	350	21,74	0,30
21,68	Al 20	21,68	0
21,68	200	21,69	0,05
21,68	As 20	21,67	—0,05
21,68	Sb 60	21,65	—0,15
21,68	W 70	21,65	—0,15
21,68	Mo 30	21,64	—0,20

Von Anionen stören Sulfat und Chlorid auch in großem Überschuß nicht. Doch erhält man schon in Anwesenheit kleiner Mengen Nitrat positive Fehler (+ 1%); auch größere Mengen Phosphat, Bromid und Bromat verursachen solche Fehler. In Gegenwart von NO_2^-, J^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, $Fe(CN)_6^{4-}$ und $Fe(CN)_6^{3-}$ kann die Cu-Bestimmung nicht durchgeführt werden.

Die Ursachen für die Störung sind ganz verschieden. Einige Elemente (Co, Ni, Ba) bilden, wenn sie in größeren Konzentrationen zugegen sind, Niederschläge, die bei der Titration stören, weil sie entweder den Potentialsprung schlecht erkennen lassen oder (bei voluminösen Niederschlägen) durch Adsorptionserscheinungen Fehler verursachen. Wismut stört nicht,

solange seine Konzentration klein bleibt; doch schon bei einem Verhältnis Cu:Bi = 1:1 treten Fehler bis zu 50% auf. Eisen(III)-ionen müssen mit Fluorid maskiert werden, aber auch dann erhält man brauchbare Werte nur bei einem Verhältnis Cu:Fe = 1:1. Der Potentialsprung ist nur klein und das Potential stellt sich sehr langsam ein.

Die praktische Anwendung unserer vorgeschlagenen Methode haben wir an einer Reihe von Proben geprüft, unter anderem an der Bestimmung von *Cu in Aluminiumbronze:*

Man löst 0,2—0,4 g Probe in der Hitze in 3 ml konz. Salzsäure nach Zugabe von 1 Tropfen 30%iger Wasserstoffperoxydlösung. Man läßt eine Weile kochen. Dann wird abgekühlt und in einem Meßkolben mit dest. Wasser auf 500 ml aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung werden in einen Titrationskolben pipettiert, mit 25 ml 10%iger Natriumacetatlösung, 3 g Ammoniumchlorid und 5—10 ml 10%iger Ammoniumthiocyanatlösung (je nach Kupfergehalt) versetzt und potentiometrisch mit 0,1 n Hydrochinonlösung titriert.

Tabelle 3. *Bestimmung von Kupfer in Aluminiumbronzen*

Probe Nr.	Gehalt in Prozenten												Gefunden Cu in Prozent
	Cu	Sn	Pb	Ni	Fe	Al	Mn	P	Si	Sb	Zn	As	
1	69,41	1,79	1,60	0,31	0,67	1,05	0,82	0,3	0,48	0,47	33,1		69,38
2	83,37	0,30	0,19	3,11	0,40	10,9	1,32	0,01	0,12	0,01	0,05	0,05	83,50
3	85,71	0,20	0,05	0,05	1,85	9,2	2,83				0,05		85,73
4	87,48	0,04	0,02	0,99	1,18	7,5	2,75				0,02		87,42
5	61,65	0,02	0,04	0,06	0,09	0,2	1,35						61,62
6	68,79	0,26	0,64	0,18	0,64	2,3	1,05						68,70

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß die Methode gute Resultate ergibt. Bei der Schnelligkeit dieses Verfahrens ist seine Anwendung in vielen Fällen der zeitraubenden Elektrolyse vorzuziehen.

Zusammenfassung

Es wird festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen Hydrochinon Cu^{II}-Salze quantitativ zu Cu^{I}-Salzen reduziert. Diese Tatsache wird für die potentiometrische Bestimmung von Kupfer mit eingestellter Hydrochinonlösung ausgenutzt. Die Titration wird unter Zusatz von Natriumacetat, Ammoniumchlorid und genügenden Mengen Thiocyanat ausgeführt. Die Bestimmung ist genau und schnell durchführbar und kann bei normaler Temperatur und in Gegenwart von Luft vorgenommen werden. Eine ganze Reihe von Elementen zeigt keinen Störeinfluß. Die praktische Bedeutung dieses Verfahrens ist nicht auf die in dieser Arbeit angegebene Kupferbestimmung in Bronze beschränkt.

Literatur

[1] Berka, A., u. J. Zýka: Chem. Listy **50**, 829 (1956); vgl. diese Z. **154**, 443 (1957). — [2] Doležal, J., M. Höfer u. J. Zýka: noch nicht veröffentlicht. — [3] Erdey, L., u. V. Šiposs: diese Z. **157**, 166 (1957). — [4] Farrington, P. S., D. J. Meier u. E. H. Swift: Analyt. Chemistry **25**, 591 (1953); vgl. diese Z. **141**, 449 (1954). — [5] Kolthoff, I. M.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45**, 745 (1926). — [6] Krejzová, E., V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **51**, 1764 (1957); vgl. diese Z. **161**, 445 (1958). — [7] Krejzová, E., V. Simon u. J. Zýka: Českoslov. Farmac. **6**, 438 (1957); vgl. diese Z. **163**, 58 (1958). — [8] Krejzová, E., V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **52**, 936 (1958); vgl. diese Z. **165**, 290 (1959). — [9] Krejzová, E., V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **52**, 976 (1958); vgl. diese Z. **165**, 291 (1959). — [10] Lingane, J. J., u. C. Auerbach: Analyt. Chemistry **23**, 986 (1951); vgl. diese Z. **136**, 40 (1952). — [11] Mráz, L., V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **51**, 1828 (1957); vgl. diese Z. **161**, 441 (1958). — [12] Mráz, L., V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **52**, 1345 (1958). — [13] Mráz, L., V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **52**, 1083 (1958); vgl. diese Z. **167**, 43 (1959). — [14] Mráz, L., V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **52**, 1089 (1958); vgl. diese Z. **167**, 44 (1959). — [15] Novák, V., V. Simon u. J. Zýka: noch nicht veröffentlicht. — [16] Pavlíková, M., u. J. Zýka: noch nicht veröffentlicht. — [17] Řezáč, Z., u. J. Dvořák: Chem. Průmysl **8**, 499 (1958). — [18] Rottová, O., u. J. Zýka: Collect. Čechoslov. chem. Commun., **24**, 2809 (1959). — [19] Simon, V., u. J. Zýka: Chem. Listy **49**, 1646 (1955); vgl. diese Z. **152**, 451 (1956). — [20] Simon, V., u. J. Zýka: Pharmazie **10**, 648 (1955); vgl. diese Z. **152**, 451 (1956). — [21] Simon, V., u. J. Zýka: Rudy, im Druck. — [22] Zýka, J.: Ž. anal. Chim. (Russ.), im Druck.

Doz. Dr. Jaroslav Zýka, Lehrstuhl für analytische Chemie der Karls-Universität Praha (Prag) 2, Albertov 2030 (Tschechoslowakei)

Aus dem Institut für analytische Chemie an der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg, zur Zeit Halle (Saale), Neuwerk 7 (Institutsdirektor: Professor Dr. R. Geyer)

Ein besonders einfaches Verfahren der spektrochemischen Lokalanalyse

Von

R. Geyer, K. Doerffel und H. Kirst

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. August 1959)

Zur spektrochemischen Lokalanalyse sind in der Literatur zahlreiche Veröffentlichungen zu finden. Sie lassen sich jedoch sämtlich auf folgende vier Methoden zurückführen:

1. Man bohrt die interessierenden Stellen mit einem Mikrobohrer (Zahnarztbohrmaschine) aus, sammelt den Bohrstaub und spektrographiert ihn in üblicher Weise[5,13].

2. Man begrenzt den Funkenfleck, indem man mit sehr geringen Elektrodenabständen arbeitet[2,4,8,10,15,20].

3. Man deckt die Probe mit einem durchbohrten isolierenden Plättchen (Quarz oder Glimmer) ab[9,10,18].

4. Man läßt einen (elektronisch erzeugten) Fadenfunken aus einer Quarzcapillare auf die Probe schlagen[3,12,14,16,19,20].

Die erste Methode ist zeitraubend und erfordert außerdem größere Substanzmengen. Auf dem zweiten Wege erzielt man vielfach nicht die gewünschte scharfe Lokalisierung. Bei dem dritten Verfahren ergeben sich zumeist erhebliche Schwierigkeiten beim einwandfreien Durchbohren und Befestigen des Isolatorplättchens, das vierte erfordert schließlich einen erheblichen apparativen Aufwand.

Die für das dritte Verfahren aufgeführten Nachteile konnten wir durch Verwendung eines Hochspannungsisolierlacks anstelle der bisher vorgeschlagenen Isolatoren umgehen. Die durchsichtige Lackschicht kann an jeder gewünschten Stelle leicht durchstochen werden, außerdem haftet sie schon von sich aus fest auf der Probe. Dadurch wird ein Kriechen des Funkens unter der Isolierschicht mit Sicherheit vermieden. Die Art des benutzten Isolierlackes ist von untergeordneter Bedeutung, allerdings muß man den Lack vor seiner Verwendung auf etwa enthaltene Metalle prüfen.

Probenvorbereitung, Aufnahmetechnik

Die untersuchten Proben waren Ausschnitte aus Schweißnähten. Zu ihrer metallogischen Bewertung interessierte die Manganverteilung auf der Oberfläche und über den Querschnitt der Schweißnaht. Die Proben lagen in Form eines ebenen Schliffes vor.

Zur Isolierung der Oberfläche wurden die Proben mit einer Schicht von lufttrocknendem Isolierlack überstrichen und 24 Std zum Trocknen ausgelegt. Es ist zwar auch möglich, den Lack im Trockenschrank bei 100° C einzubrennen (Dauer etwa 3 Std), jedoch erwies sich eine schnellgetrocknete Schicht weniger vorteilhaft bei der Aufnahme. Nach dem Trocknen soll die Lackschicht eine Stärke von 0,08—0,12 mm aufweisen.

Für die Aufnahme der Spektren wird die Probe auf einem Kreuztischfunkenstativ (Abb. 1) eingespannt, als Gegenelektrode dient ein spitzer Kupferstift mit angedrehter Facette (Abb. 2). Diese verhindert weitgehend das bei Kupferelektroden sonst übliche Klettern des Funkens. Mit Hilfe der Mikrometerschraube des Kreuztisches bringt man die gewünschte Stelle unter die Spitze der Gegenelektrode und durchsticht durch leichtes Niederdrücken die Lackschicht. Der Funke springt dann zwischen Probe und Gegenelektrode nur durch dieses Loch in der Lackschicht über.

Als Spektrograph benutzten wir ein Gerät der Firma W. Wittge (Berlin) mit Quarzoptik. Bei diesem Gerät mußte auf Anwendung der Zwischenabbildung verzichtet werden, damit die Photoplatte ausreichend belichtet wurde. Bei unseren Untersuchungen stand die Funkenstrecke stets 20 mm vom Spektrographenspalt entfernt. Wichtig ist eine sorgfältige Justierung der Funkenstrecke in die optische Achse des Systems. Schon geringfügige Abweichungen verursachen unterbelichtete Spektren bzw. schlecht definierte Spektrallinien. Zur anfänglichen Justierung der Gegenelektrode setzten wir die Quecksilberlampe bei $\lambda = 5461$ Å an die Stelle der Kassette und ließen die Spitze der Gegenelektrode in den aus dem Spalt fallenden

grünen Lichtstrahl eintauchen. Für die einzelnen Spektren einer Platte erfolgte die weitere Justierung dann mit der üblichen Schattenprojektion.

Zur Anregung diente der Hochspannungsfunkenerzeuger HFO 1 der Technisch-physikalischen Werkstätten Thalheim (Feußnerprinzip). Es mußte mit möglichst geringer Kapazität gearbeitet werden, um ein Ausbrennen des Loches in der Lackschicht zu vermeiden. Die am besten reproduzierbaren Resultate ergaben sich bei folgenden Anregungsbedingungen: $C = 500\,\text{pF}$, $L = 0{,}3\,\text{mH}$, $U = 12\,\text{kV}$.

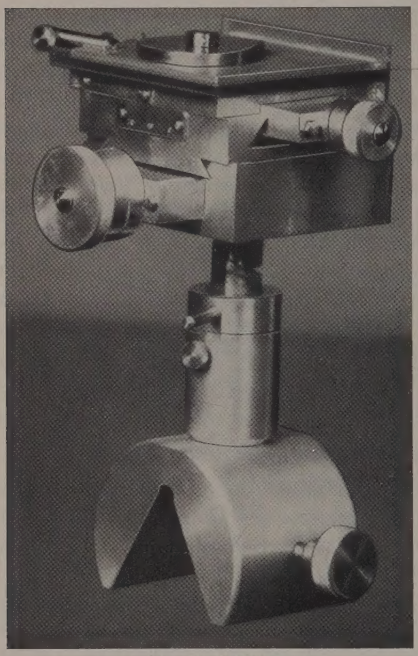


Abb. 1. Kreuztischfunkenstativ

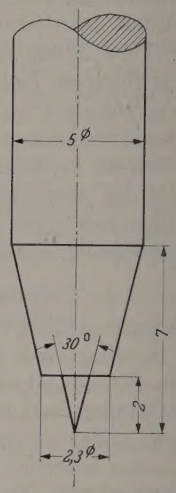


Abb. 2. Abmessungen der benutzten Gegenelektrode

Vorfunk- und Belichtungszeit wurden nach Versuchen zu 30 sec, bzw. 90 sec, festgelegt. Zur Auswertung wurde in üblicher Weise das Linienpaar Mn 2939,3/Fe 2926,6 Å unter dem Schnellphotometer ausgemessen[22].

Größe der Abfunkstelle

Die Größe des Funkenfleckes ist von einer Reihe von Parametern abhängig und zwar

1. von der Dauer des Funkenüberganges
2. von der Trocknungsdauer des Lackes
3. von der Dicke der Lackschicht.

Den Einfluß der beiden ersten Bedingungen zeigt Tab. 1. Da Dauer des Funkenüberganges und Trocknungsdauer jedoch leicht konstant gehalten werden können, sind diese beiden Größen für die Analyse von untergeordneter Bedeutung.

Wichtig war dagegen die Untersuchung, welchen Einfluß Schwankungen in der Lackschichtstärke bewirken, da ein stets gleichmäßig starkes Auftragen des Lackes Schwierigkeiten bereitete.

Hierzu wurden auf eine Probe drei verschieden starke Lackschichten aufgetragen ($d_1 = 0{,}05$ mm, $d_2 = 0{,}08$ mm, $d_3 = 0{,}11$ mm). Die Messung der Schichtdicke erfolgte auf optischem Wege[1]. Bei jeder Schichtstärke wurden 15 Spektren aufgenommen. Die erhaltenen Schwärzungsdifferenzen wurden der einfachen Varianzanalyse[11] unterworfen. Man erhält damit die Zahlen der Tab. 2.

Tabelle 1. *Durchmesser des Funkenflecks in Abhängigkeit von der Trockenzeit und der Dauer des Funkenüberganges (mikroskopisch ausgemessen)*

Abfunkzeit	Durchmesser des Funkenfleckes nach einer Trockenzeit von	
Sekunden	24 Std mm	4 Tagen mm
30	0,25	0,27
60	0,27	0,28
90	0,31	0,28
120	0,33	0,29
150	0,36	0,31
180	0,40	0,32
210	0,43	0,34
240	0,44	0,35

Da die F-Prüfung nur zufällige Unterschiede zwischen den beiden Teilvarianzen ergibt ($F < F_{95}$), läßt sich kein gesicherter Einfluß zwischen den drei Meßserien nachweisen. Ein Schwanken der Lackschicht um $\pm 0{,}03$ mm beeinflußt also das Analysenergebnis nicht. Nach unseren Erfahrungen ist diese Toleranz ohne Mühe einzuhalten.

Tabelle 2. *Varianzanalyse zum Prüfen des Einflusses der Lackschichtstärke*

Streuung	Quadratsumme	Freiheitsgrade	Varianz
Zwischen den Serien	16,07	2	8,03
Innerhalb der Serien (= Versuchsfehler)	190,57	42	4,54
Gesamtstreuung	206,64	44	

F-Prüfung: $F = \dfrac{\text{Varianz „zwischen den Serien“}}{\text{Varianz „innerhalb der Serien“}} = 1{,}77,$

$F_{95} = 3{,}20$ bei $n_1 = 2$ und $n_2 = 42$ Freiheitsgraden.

Wird nach dem Abfunken der Isolierlack mit Aceton entfernt, so zeigt die mikroskopische Betrachtung, daß sich der Funkenfleck in zwei Zonen aufgliedert: Ein dunkler Krater wird von einer schmalen, hellen Randzone ringförmig umgeben (Abb. 3). Der Durchmesser des Kraters lag im Mittel bei 0,25 mm, die Breite des Ringes bei 0,02 mm. Da sich die Randzone durch Überstreichen mit feinem Schmirgelpapier sehr leicht entfernen ließ, wird angenommen, daß sie aus Material besteht, das aus dem Krater ausgeworfen wurde und somit an der Analyse nicht beteiligt ist. Unter dieser Annahme erhält man eine durchschnittliche Fläche des Funkenfleckes von 0,045 mm².

Zwischen den einzelnen Abfunkstellen muß man einen kleinen Zwischenraum lassen. Als Mindestabstand ergab sich bei unseren Proben

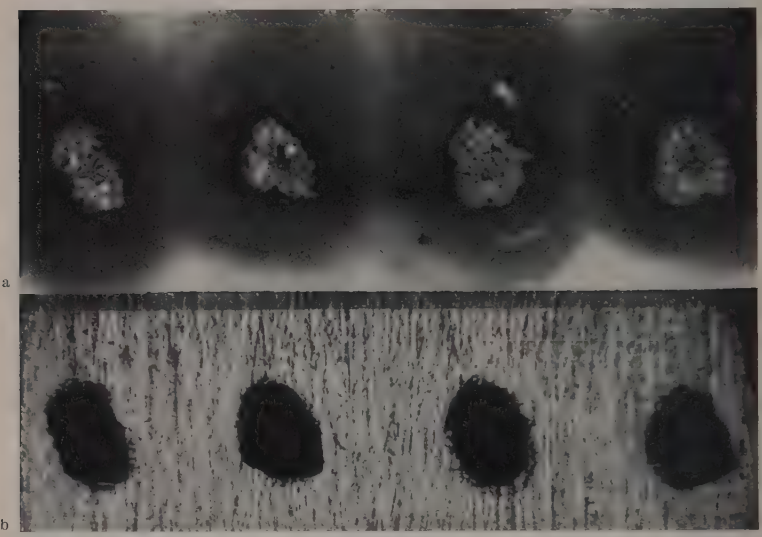


Abb. 3. Abfunkstellen mit (a) und ohne (b) Lackschicht. Der dritte Funkenfleck bei (b) zeigt die beschriebene Ringbildung besonders deutlich

0,75 mm. Wird diese Entfernung unterschritten, so kann es vorkommen, daß der Funke zwischen Gegenelektrode und einem benachbarten Loch überschlägt.

Beleganalysen

Die ausgearbeitete Methode wurde an einigen Proben mit bekannten Mangangehalten überprüft. Dabei wurden die Werte der Tab. 3 gefunden. Die statistische Auswertung dieser Resultate erfolgt nach G. Herfurth[7].

Tabelle 3. *Beleganalysen*

Gegeben % Mn	Gefunden % Mn	Statistische Auswertung
0,46	0,44	
0,83	0,93	Standardabweichung: 6,5% (rel.)
1,26	1,22	
1,96	1,86	Streubereich ($P = 95\%$): 12,1% (rel.)
2,28	2,09	
2,55	2,75	Konstanter und linear veränderlicher Fehler (Systematische Fehler) mit $P = 95\%$ nicht nachweisbar

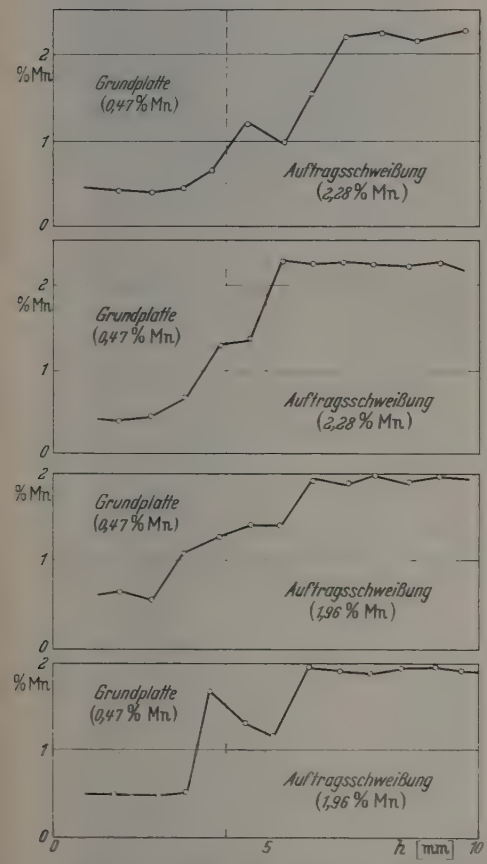
Die Methode ist im Konzentrationsbereich von 0,1—1% Mangan anwendbar. Außerhalb dieser Grenzen verschlechtert sich die Reproduzierbarkeit wegen der Krümmung der Schwärzungskurve. Für die

Durchführung von 50 quantitativen Analysen benötigt man etwa 5 Std Arbeitszeit. Einen Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Verfahren zeigt Tab. 4. Man ersieht, daß sich die Methode ebenbürtig neben die anderen eingangs beschriebenen Verfahren der spektrochemischen Lokalanalyse stellen läßt. Ihr besonderer Vorteil liegt in der einfachen Präparation der Proben und der apparativen Anspruchslosigkeit.

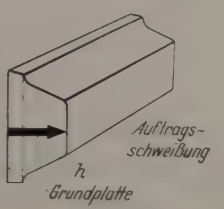
Tabelle 4. *Gegenüberstellung der verschiedenen Verfahren zur Lokalanalyse.* Zahlenwerte bei 2.—4. nach Literaturangabe

	Durchmesser des Funkenfleckes mm	Standard-abweichung (relativ) %
1. Isolierlack	0,3	6,5
2. Geringer Elektrodenabstand	> 0,3	6,0
3. Isolierplatte	0,10—0,40	4,0—7,5
4. Quarzcapillare	> 0,06	—

Einige Ergebnisse bei der Untersuchung von Schweißnähten zeigen die Abb. 4 und 5. In beiden Fällen war auf eine Grundplatte mit geringem Mangangehalt ein höher legierter Stahl aufgeschweißt worden. Aus Abb. 4 ersieht man, daß sich der Übergang von der Grundplatte zur Auftrags-



a



b

Abb. 4. Untersuchung von Schweißnähten. a Änderung des Mangangehaltes in Abhängigkeit von der Höhe über der Grundplatte; b Schema der durchgeführten Untersuchung

schweißung über ein Gebiet von 3—4 mm erstreckt. Weiterhin interessierte, ob der Mangangehalt der Oberfläche der Auftragsschweißung in Bereichen von 5×5 mm gleichbleibend sei. Dazu wurden auf

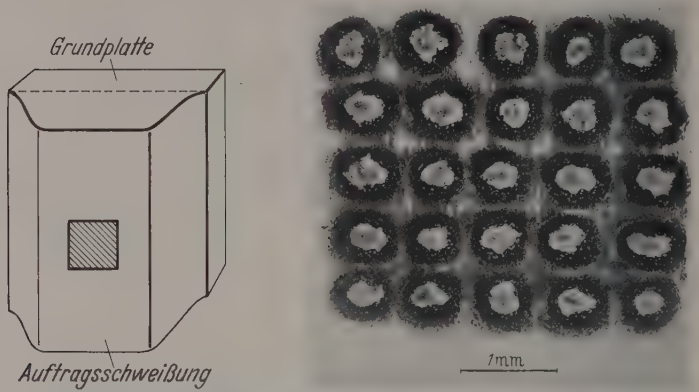


Abb. 5. Untersuchung von Schweißnähten, Homogenitätsprüfung der Oberfläche. Links das Schema des Versuches, rechts die Funkenflecke (etwa zehnfach vergrößert)

dieser Fläche 25 Analysen (Abb. 5) durchgeführt. Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse (Tab. 5a) bot zunächst einige Schwierigkeiten, da sich bei den untersuchten kleinen Flächenelementen bereits das „Korn"

Tabelle 5a. *Gemessene Schwärzungsdifferenzen bei der Homogenitätsprüfung der Oberfläche einer Schweißnaht*

	Längs zur Schweißnaht				
quer zur Schweißnaht	14,7	13,5	13,6	14,8	15,2
	12,5	10,6	12,8	14,2	13,2
	17,0	14,4	11,5	20,0	15,1
	14,9	13,5	11,9	15,4	14,1
	13,5	15,7	15,1	13,2	17,6

Tabelle 5b. *Homogenitätsprüfung der Oberfläche durch doppelte Varianzanalyse*

Streuung	Quadratsumme	Freiheitsgrade	Varianz
längs zur Schweißnaht	22,01	4	5,50
quer zur Schweißnaht	25,08	4	6,27
Versuchsfehler (Rest)	47,27	16	2,95
Gesamtstreuung	94,36	24	—

F-Prüfung:

$$F_1 = \frac{\text{Varianz „längs zur Schweißnaht"}}{\text{Versuchsfehler}} = 1{,}86,$$

$$F_2 = \frac{\text{Varianz „quer zur Schweißnaht"}}{\text{Versuchsfehler}} = 2{,}12,$$

$F_{95} = 3{,}01$ bei $n_1 = 4$ und $n_2 = 16$ Freiheitsgraden.

der Probe störend bemerkbar machte. Die Abspaltung dieser Zufallsstreuung gelang schließlich, indem die gemessenen Behwärzungsdifferenzen der doppelten Varianzanalyse unterworfen wurden[11]. Ein Beispiel hierfür zeigt Tab. 5b. Die F-Prüfung ergibt nur zufällige Unterschiede

($F < F_{95}$), ein Konzentrationsgefälle auf der Oberfläche in der einen oder anderen Richtung ist also nicht nachzuweisen.

Einige orientierende Versuche wurden weiterhin zur Lokalanalyse sulfidischer Erze durchgeführt. Die Proben lagen als ebene Schliffe vor. Der Isolierlack mußte hier fünf Tage an der Luft trocknen, sonst bildeten sich beim Abfunken Blasen, unter denen die Abfunkstellen Durchmesser bis zu 1 mm erreichten. Bei entsprechend langem Trocknen konnten jedoch ebenfalls Abfunkstellen von 0,3—0,4 mm Durchmesser erzielt werden. Die Schliffe waren in eine nichtleitende Grundmasse eingebettet, die Stromzuführung geschah deshalb über einen Stahlstift, der am Rande in den Schliff eingeschlagen wurde. Als Gegenelektrode wurde wieder der früher beschriebene angespitzte Kupferstift (Abb. 2) benutzt. Auch hier erwies sich die Methode in gleicher Weise brauchbar.

Zusammenfassung

Es wurde eine besonders einfache Methode der spektrochemischen Lokalanalyse beschrieben. Nach den bisherigen Erfahrungen ist diese für die qualitative und quantitative Analyse von Flächenelementen in der Größe von $\approx 0{,}05$ mm² anwendbar. Zum Ausschalten des bei diesen Dimensionen oft schon bemerkbaren „Kornfehlers" erwiesen sich statistische Methoden als zweckmäßig.

Literatur

[1] Appelt, H.: Einführung in die mikroskopischen Untersuchungsmethoden, Akad. Verlagsges. Leipzig 1953, S. 230. — [2] Barker, F. G., J. Convey u. J. H. Oldfield: J. Iron Steel Inst. **144**, 183 (1944). — [3] Brayn, R., u. G. A. Nahstoll: J. opt. Soc. America **37**, 311 (1947). — [4] Convey, J., u. J. H. Oldfield: J. Iron Steel Inst. **152**, 473 (1945). — [5] Gerlach, W., u. E. Schweitzer: J. Iron Steel Inst. **152**, 16 (1945). — [6] Graf, U., u. H. J. Henning: Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1958. — [7] Herfurth, G.: Technik **13**, 684 (1958). — [8] Issajew, N. G.: Izv. Akad. Nauk SSSR **14**, 689 (1950); **19**, 151 (1955); Zavodskaja Laborat. **8**, 1010 (1949). — [9] Iwanowa, T. F.: Izv. Akad. Nauk SSSR **14**, 686 (1950). — [10] Klinger, P., u. O. Schliessmann: Arch. Eisenhüttenwes. **20**, 219 (1949). — [11] Linder, A.: Planen und Auswerten von Versuchen, Basel: Verlag Birkhäuser, 1953. — [12] Martin, J. J.: Diss. München 1937. — [13] Moritz, H.: Zbl. Mineralog., Geol., Paläontol., Abt. A **1929**, 251. — [14] Murray, W. M., B. Gettys u. S. E. Q. Ashley: J. opt. Soc. America **31**, 433 (1941). — [15] Oldfield, G. H.: Spectrochim. Acta **3**, 354 (1948). — [16] Scheibe, G., u. J. J. Martin: Spectrochim. Acta **1**, 47 (1939). — [17] Svejda, H.: Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 117 (1954); vgl. diese Z. **145**, 189 (1955). — [18] Thanheiser, G., u. J. Heyes: Arch. Eisenhüttenwes. **14**, 543 (1941). — Naturwissenschaften **29**, 488 (1941). — [19] Triché, H.: Bull. Soc. chim. France **4**, 1714 (1937). — [20] Yoshichika, O., u. H. Takanobu: J. Japan Inst. Metals **17**, 346 (1953). — [21] Youden: Statistical Methods for Chemists. New York: Verlag J. Wiley & Sons 1951. — [22] Zeiss: Arbeitsvorschriften für die quantitative spektrochemische Bestimmung von Metallen.

Professor Dr. R. Geyer, Halle (Saale), Neuwerk 7
Dr. K. Doerffel, Leipzig S 3, Karl-Liebknecht-Straße 74
Dipl.-Chem. H. Kirst, Merseburg, Geusaer Straße 24

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Volumen-, Temperatur- und Intensitätsmessungen an Knallgasflammen*

Von

S. Eckhard und A. Püschel**

Mit 11 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. September 1959)

Zahlreiche Faktoren beeinflussen in der Flammenphotometrie die Emission von Linien, Banden und Untergrund (Kontinuumsstrahlung). Wever, Koch u. Wiethoff[6], die Eisen, Chrom und Mangan direkt aus natriumcitrathaltigen Elektrolytlösungen bestimmten, fanden eine Abhängigkeit des Emissionsmaximums von der Brenngaszusammensetzung und dabei unterschiedliches Verhalten der Elemente. Hegemann, Hert u. Schmidt[3] ermöglichten eine direkte flammenspektrometrische Analyse von Aluminium, indem sie die Lösungen mit n-Butanol versetzten. Wie Abb. 1 zeigt, steigt dann die Emission bei ganz geringen Zusätzen steil an und durchläuft ein Maximum. Einen Einfluß des Lösungsmittels beobachteten wohl zuerst vor etwa 50 Jahren Beckmann u. Waentig[1]. Heute spricht man vom Alkoholeffekt in der Flammenphotometrie[5], obwohl auch sehr viele andere organische Lösungsmittel eine Intensitätssteigerung hervorrufen.

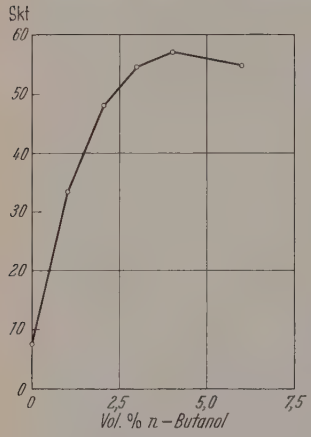


Abb. 1. Emissionssteigerung bei Aluminium durch Butanolzusatz, nach Hegemann (Flammenuntergrund ist abgezogen)

Es sind auch Erklärungen untersucht worden. Fink[2] findet die Emission von Calcium und Magnesium in einer Acetylen-Luftflamme bei Ersatz des Wassers durch die aliphatischen Alkohole in der Reihenfolge mit steigenden Verbrennungswärmen bedeutend verstärkt. Er arbeitet nur mit rein alkoholischen Lösungen und nimmt zunächst für die homologe Reihe vom Methylalkohol an aufwärts eine Steigerung der

* Vortrag, gehalten auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe „Analytische Chemie" am 25. Oktober 1958 in Marburg (Lahn).

** Dissertation, Chemisches Institut der Universität Bonn.

Flammentemperatur und damit der Linienemission an, stellt aber dann fest, daß andere physikalische Eigenschaften, so vermutlich die Viscosität in entgegengesetzter Richtung einwirken. Fink[2] hat ebenso wie Wever, Koch u. Wiethoff[6] einen Brenner indirekter Zerstäubung verwendet. Bei diesem gelangt nur der Anteil feinster Tröpfchen in die Flamme, die Hauptmenge kondensiert vorher; die Zerstäubungsmenge ist von untergeordneter Bedeutung gegenüber der Tröpfchengröße; die mit indirekter Zerstäubung gewonnenen Meßergebnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf den heute vornehmlich benutzten Beckman-Brenner übertragen.

Zweck der hier mitgeteilten Untersuchungen ist es, die Verhältnisse für den Beckman-Brenner als Typ eines Direktzerstäuber-Brenners zu klären.

Um die Einflüsse von Viscosität und Oberflächenspannung der Lösung, Brenngaszusammensetzung und Flammentemperatur sowie die chemischen Einflüsse zu erfassen, wurden folgende Messungen vorgenommen: Intensitätsmessungen an Atomlinien und Oxydbanden des Chroms, des Mangans und des Eisens für verschiedene Lösungsmittel, Zerstäubungsmengen, Brenngaszusammensetzung und Flammenzonen; Zuordnung von Flammentemperaturen und Messung der Flammenvolumina. Einflüsse dritter Partner wurden nicht untersucht.

Meßanordnung und Methodik

Die Lichtzerlegung erfolgte mit dem lichtstarken Leitzmonochromator. Für den Beckman-Knallgasbrenner wurde bei einem Strom von 3,5 l Sauerstoff/min das Gasmischungsverhältnis Wasserstoff-Sauerstoff von 2,5—3,9 variiert. Durch Verlängerung der Palladiumcapillare des Brenners mit Glascapillaren konnte bei

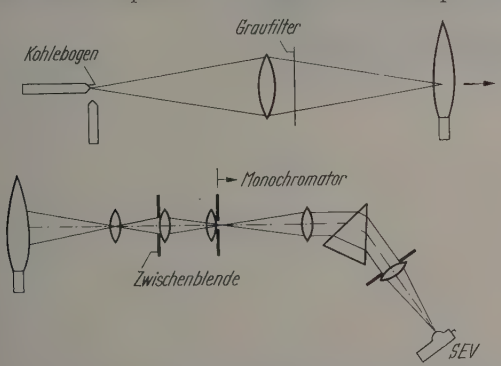


Abb. 2. Versuchsanordnung für Intensitäts- und Temperaturmessungen

konstantem Sauerstoffstrom die Zerstäubungsmenge variiert werden, so daß auch vergleichbare Zerstäubungsmengen unterschiedlicher Lösungsmittel in die Flamme gelangten.

Die Apparatur war auf eine optische Bank nach dem Zeißschen Prinzip der Zwischenabbildung (Abb. 2, unterer Teil) aufgebaut, so daß sich bestimmte Flammenzonen ausblenden ließen. Es wurden in verschiedenen Höhen 4 mm hohe und

4 mm breite Zonen ausgeblendet. Als Gasdruckregler wurden zweistufige Drägerventile geeicht. Untersucht wurden die Chloride von Eisen, Chrom und Mangan, die in Wasser und den drei ersten Alkoholen löslich sind.

Die Flammenvolumina wurden für zunehmende Mengen an Wasser und Alkoholen und steigender Wasserstoffzufuhr gemessen. Ein photographierter Maßstab ermöglichte Papierabzüge in der natürlichen Flammengröße. Das Bild der Flamme wurde ausgeschnitten, auf Millimeterpapier übertragen, der Rotationskörper gezeichnet und das Volumen ausgezählt (Abb. 3).

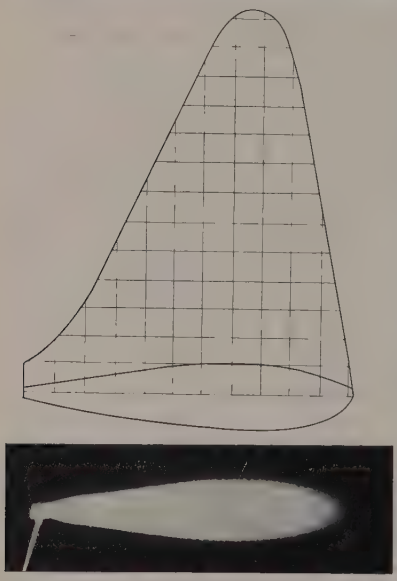


Abb. 3. Messung des Flammenvolumens über die Photographie

Die Temperaturmessungen erfolgten nach der Methode der Linienumkehr (Li 6707, 8 Å). Die visuelle Beobachtung wurde durch die lichtelektrische Messung ersetzt, die von subjektiven Beobachtungsfehlern frei ist und die Messung geringerer Temperaturunterschiede erlaubt. Dazu wurden auf die optische Bank vor die Flamme ein Vergleichsstrahler und eine Linse gestellt, die das Bild des Vergleichsstrahlers (Kohlebogen) im Maßstab 1:1 in die Flamme entwarf (Abb. 2, unterer Teil). Die weitere Abbildung des Vergleichsstrahlers erfolgte dann ebenso wie die der Flamme über die Zeißsche Zwischenabbildung. Hinter die Linse wurden Filter zur Schwächung der Bogenlampenintensität geschaltet, unterschiedlich geschwärzte photographische Platten, die sich auswechseln und so hintereinanderschalten ließen, daß alle durch Reflexion entstehenden Spiegelbilder sich überdeckten. Die schwarze Temperatur des positiven Kraters der Bogenlampe ergab sich zu 3800° K in guter Übereinstimmung mit dem von Henning u. Tingwaldt[4] angegebenen Wert $T_K = 3818°\,\mathrm{K}$.

Die Messung geschah in folgenden Schritten: Einstellung des Monochromators auf die Li-Linie bei angefärbter Flamme. Bogen einschalten. Gesamte, bei nicht angefärbter Flamme auf den Empfänger fallende Strahlung (Flammenuntergrund und Kontinuumsstrahlung des Bogens) wegkompensieren. Dann Flamme anfärben. a) Vergleichsstrahler heißer als Flamme: negativer Ausschlag des Meßgerätes, Absorption in der Flamme größer als Emission, Empfänger erhält weniger Licht als vorher. b) Umgekehrt. Filterkombinationen ändern, bis Ausschlag des Meßgerätes verschwindet.

Alle Fehler der Methode ergeben Abweichungen von der wirklichen Absoluttemperatur, doch interessieren nur relative Temperaturen. Diese sind durch die Differenzbildung richtig. Die Selbstumkehr in den kälteren Außenzonen der Flamme wird nicht berücksichtigt. Flammen unterschiedlicher Dicke lassen sich also nur mit Vorsicht vergleichen. Hierfür liefern die Messungen der Flammenvolumina einen guten Anhalt.

Die Intensitätsmessungen wurden unter den Bedingungen der Temperaturmeßreihen durchgeführt und diesen zugeordnet. Es wurde der Einfluß steigender Wasserstoffmengen auf die Intensität für verschiedene Lösungsmittel, Lösungsmittelmengen und Lösungskonzentrationen untersucht. Die Messungen erfolgten im Linien- bzw. Oxydbandenmaximum von Eisen, Chrom und Mangan. Der Untergrund wurde in definiertem Abstand vom Maximum kompensiert.

Versuchsergebnisse

Flammentemperaturen. Die Temperatur der Flamme ist ohne Zerstäubung am höchsten. Auch beim Versprühen brennbarer Substanz erfolgt Abkühlung. Bei Wasser ist die Abkühlung der Flamme am stärksten, bei Alkohol wird die Temperatur weniger gesenkt (Abb. 4). Bei gleichen Zerstäubungsmengen besteht kein Unterschied zwischen den drei Alkoholen. Diese Beobachtungen gelten für alle Wasserstoffvariationen. Das Temperaturmaximum wandert nach höheren Flammenbereichen. Unabhängig von der Wasserstoffzufuhr liegt bei Wasser ein verwaschenes Temperaturmaximum in den gleichen mittleren Flammenzonen. Die Absoluthöhe der Temperatur ist von der Wasserstoffmenge nicht abhängig. Für Alkohol zeigt die Temperaturverteilung ebenfalls keine Abhängigkeit von der Wasserstoffzufuhr. Die Höchsttemperaturen liegen in den gleichen oberen Flammenzonen und nehmen mit steigender Wasserstoffzufuhr ab. Die Lage des Temperaturmaximums wird von der Zerstäubungsmenge nicht beeinflußt.

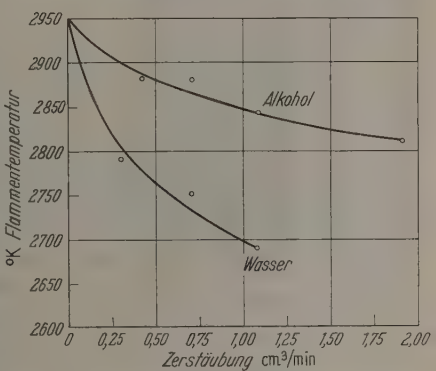


Abb. 4. Beeinflussung der Flammentemperatur durch die zerstäubte Lösung

Einfluß der Brenngaszusammensetzung. Bei wäßrigen Lösungen sind die Atomlinien in verschiedenen Flammenhöhen unterschiedlich intensiv; die Intensitätsverteilung hängt von der Gaszusammensetzung ab. Während die Chromatomlinie bis zu der höchsten Wasserstoffzufuhr von 13,6 l/min zunimmt, wird bei Mangan und Eisen schon bei 9,8 bzw. 11,8 l/min ein Maximum — unabhängig von Zerstäubungsmenge und Lösungskonzentration — durchlaufen.

Bei Zunahme des Wasserstoffs wird bei der Chromatomlinie ein Wandern des Maximums in eine höhere Flammenzone festgestellt. Das Manganmaximum wandert nur innerhalb eines mittleren Bereiches nach oben. Für Eisen liegt das Intensitätsmaximum immer in der mittleren Zone.

Die Intensitätsverteilung über die Höhe ist auch bei den Oxydbanden inhomogen, zeigt aber ein anderes Verhalten. Ihre maximale Intensität liegt in der oberen Zone, bei Chrom etwas höher als bei Mangan und Eisen;

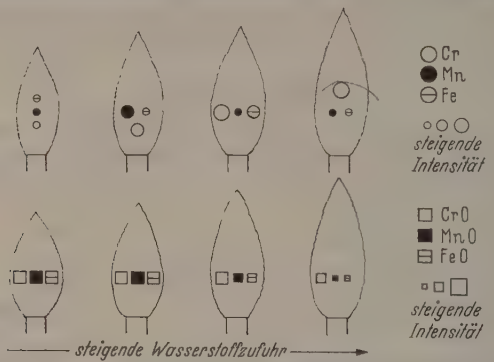


Abb. 5. Abhängigkeit der Emission von der Wasserstoffzufuhr (schematisch). (Die eingezeichneten Punkte und Kreise geben die örtliche Maximumslage in der Flamme an)

die Gaszusammensetzung beeinflußt die Intensitätsverteilung nicht. Alle Oxydbanden werden mit steigender Wasserstoffzufuhr für beliebige Zerstäubungsmengen und Lösungskonzentrationen schwächer. Der Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Intensität ist in Abb. 5 schematisch dargestellt.

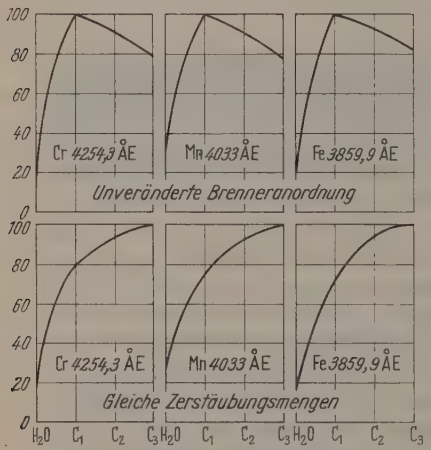


Abb. 6. Scheinbarer und wirklicher Einfluß des Lösungsmittels auf die Linienintensität, verursacht durch ungleiche Zerstäubungsmengen. C_1: Methanol, C_2: Äthanol, C_3: Propanol.

Bei Versprühung alkoholischer Chloridlösungen verhalten sich die Atomlinien von Chrom, Mangan und Eisen in jeder Beziehung annähernd gleich, die Strahlungsintensität nimmt gegenüber Wasser stark zu.

Einfluß der Substanzzufuhr. Der Intensitätssprung ist beim Übergang von Wasser auf Methylalkohol am größten, mit der Zunahme der C-Atome in den Alkoholen nimmt die Intensität wieder etwas ab. Sorgt man für das Versprühen gleicher Lösungsmittelmengen, so kehrt sich die Reihenfolge der Alkohole um (Abb. 6). Es muß also deutlich zwischen dem *scheinbaren* und dem wirklichen Einfluß des Lösungsmittels unterschieden werden. Die Substanzzufuhr

kann nun in doppelter Weise geändert werden: Durch Capillarverlängerung und durch Versprühen unterschiedlich konzentrierter Lösungen. In

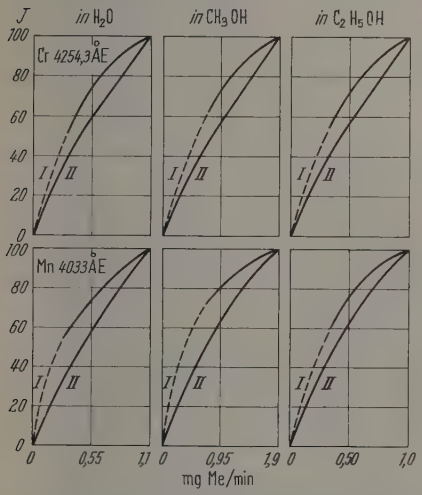
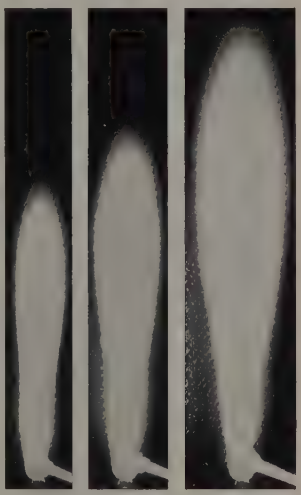


Abb. 7. Änderung der Metallatomkonzentration in der Flamme. *I* durch Capillarverlängerung; *II* durch Änderung der Lösungskonzentration



8,6 9,8 13,6 l H_2/min
7 12 27 Flammenvolumen in cm^3

Abb. 8. Flammengröße und Wasserstoffmenge (ohne Zerstäubung)

beiden Fällen werden unterschiedliche Mengen Metall in die Flamme eingebracht. Die Abschwächung der Linienemission verläuft bei sinkender Substanzzufuhr durch Capillarverlängerung flacher als bei Herabsetzung der Lösungskonzentration (Abb. 7).

Flammenvolumen. In der Flamme ohne Zerstäubung nimmt das Volumen mit steigender Wasserstoffzufuhr zu (Abb. 8). Die Zerstäubung von Wasser ändert das Flammenvolumen gegenüber einer unbeschickten Flamme nur geringfügig. Werden kleine Mengen Wasser zerstäubt, nimmt das Volumen etwas zu. Bei Zerstäubung größerer Mengen durchläuft es ein flaches Maximum und sinkt schließlich etwas unter das Volumen der entsprechenden Flamme ohne Zerstäubung. Bei Zerstäubung

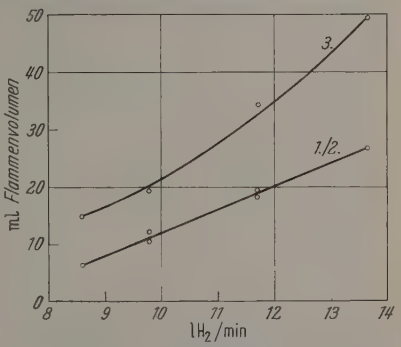


Abb. 9. Abhängigkeit des Flammenvolumens vom Lösungsmittel und von der Brenngaszusammensetzung. *1* ohne Zerstäubung; *2* 0,7 ml H_2O/min; *3* 0,7 ml Alk./min

von Alkohol wird das Flammenvolumen gegenüber dem entsprechenden Volumen der Flamme ohne Zerstäubung beträchtlich vergrößert. Die Steigerung der Volumenzunahme wird dabei mit zunehmender Alkoholmenge flacher. Zwischen den drei untersuchten Alkoholen besteht bei gleicher Zerstäubungsmenge kein meßbarer Unterschied zwischen den Flammenvolumina. Die Verhältnisse sind in Abb. 9 graphisch dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

Die Emission der untersuchten Elemente ändert sich mit den eingeführten Variablen für jedes Element verschieden.

Die Variation des Lösungsmittels (Wasser, Methanol, Äthanol, Propanol) beeinflußt die Linien- und Bandenintensität in starkem Maße.

Die Variation des Gasmischungsverhältnisses übt einen charakteristischen Einfluß auf die Linien- und Bandenintensität aus.

Die Flamme ist bei Verwendung des Beckman-Knallgasbrenners auch über engere Bereiche inhomogen.

Die Intensitätsverteilung über die Flammenhöhe wird durch die eingeführten Variablen beeinflußt.

Durch diese Variablen wird ebenfalls die Flammentemperatur und die Temperaturverteilung über die Flammenhöhe beeinflußt.

Schließlich wird auch das Flammenvolumen geändert.

Das Verhalten wäßriger Lösungen

Für die Alkalichloride nimmt man an, daß die Atome durch thermische Dissoziation der Salzdämpfe nach Verdampfung des Lösungsmittels in der Flamme entstehen. Die Chloride von Chrom, Mangan und Eisen bilden in wäßriger Lösung Aquokomplexe, die bei der Entwässerung in der Hitze nicht zu wasserfreien Chloriden, sondern zu Oxyden führen, es sei denn, es läge eine stark reduzierende Atmosphäre vor. Rechnet man mit thermischer Dissoziation dieser Oxyde, so müssen die Atomlinien mit der Temperatur intensiver werden. Allerdings werden Atome auch ionisiert und gehen so der Atomlinienemission verloren. Die Temperaturmessungen in der Flamme bei Zerstäubung von Wasser zeigen nur ein sehr geringes Temperaturmaximum im mittleren Teil des Flammenbereiches. Das Temperaturmaximum und seine Lage innerhalb der Flamme ändern sich mit der Wasserstoffzufuhr nicht. Der Intensitätsanstieg der Atomlinien kann daher nicht durch eine Temperatursteigerung erklärt werden, man muß auf einen zusätzlichen Mechanismus zur Bildung von Metallatomen schließen. Es könnte etwa in der Flamme eine Reduktion im chemischen Sinne durch ein reduzierend wirkendes Agens stattfinden, so daß entweder die Bildung des Oxyds verhindert, d. h. das wasserfreie Chlorid gebildet, oder das gebildete Oxyd reduziert wird.

In der Acetylenpreßluftflamme, die Wever, Koch u. Wiethoff[6] verwendet haben, ist durch die Anwesenheit von Kohlenoxyd als Verbrennungsprodukt ein solches reduzierendes Agens der Flamme beigemischt. Für die Knallgasflamme kann nicht ohne weiteres eine gesteigerte Wasserstoffzufuhr gleich günstigeren Reduktionsbedingungen gesetzt werden. Als Verbrennungsprodukt entsteht Wasser; zur Reduktion kommen neben überschüssigem, nicht verbranntem Wasserstoff lediglich Zwischenprodukte der Kettenreaktion in Betracht. Rechnerisch sind nur 0.01% des zugeführten Wasserstoffs erforderlich, um das gesamte in die Flamme gebrachte Metall vom ionogenen in den atomaren Zustand zu überführen. Trotzdem ist nicht anzunehmen, daß alles Metall reduziert wird. Zunächst verbleibt nur ein Teil der zerstäubten Substanz in der Flamme, davon wird nur ein Teil angeregt, und zwar sind es Atome und Oxyde. Die Atome wiederum sind teils durch Reduktion, teils durch thermische Dissoziation der Oxyde entstanden. So genügt schon eine geringe Reduktionskraft der Flamme für eine merkliche Intensitätsbeeinflussung. Die Unterschiede in der Reduktionskraft können sehr klein sein, so daß sie nicht unbedingt meßbare Temperaturunterschiede hervorrufen. Über die Art des Ablaufs der Reduktionsvorgänge geben die folgenden Betrachtungen einen Hinweis. Mit Steigerung der Wasserstoffzufuhr vergrößert sich der Außenmantel der Flamme, in dem der Wasserstoff mit Luft verbrennt; die Kernzone der Flamme wird durch die konstante Sauerstoffzufuhr bestimmt und ändert sich nicht. Temperaturmessungen in dieser Kernzone der Flamme ohne Zerstäubung zeigen mit steigender Wasserstoffzufuhr keine Änderung der maximalen Temperatur, sondern lediglich ein Wandern des Temperaturmaximums über die Höhe der Flamme von unten nach oben. Die Variation der Wasserstoffzufuhr verursacht eine Änderung des Verbrennungsvorganges, eine Folge unterschiedlicher Turbulenzverhältnisse. Bei geringer Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit führt der große Unterschied in beiden Strömungsgeschwindigkeiten zu großer Turbulenz an der Grenzfläche, schon in der unteren Flammenzone zu einer guten Durchmischung der Gase, optimalen Verbrennungsbedingungen und damit zum Temperaturmaximum. Bei Steigerung der Wasserstoffzufuhr nehmen die Differenz der Strömungsgeschwindigkeiten und die Turbulenz ab. Dadurch verschieben sich die besten Verbrennungsbedingungen nach oben. Bei Zerstäubung von Wasser werden die Temperatureffekte zwar durch die Wasserverdampfung überlagert, die Turbulenzverhältnisse bleiben jedoch erhalten. Aus diesen kann auf die Lage der Reduktionszone geschlossen werden. Die Anregungs- und Reduktionsvorgänge lassen sich räumlich nicht voneinander trennen; der Reduktionsvorgang kann sich nur in einem Gebiet auswirken, in dem die Bedingungen für die thermische Anregung noch gut sind. Die Hauptreaktionszone liegt damit in der Nähe der Flammenachse.

Der Innenconus selbst kommt für die Reduktion wegen des Sauerstoffüberschusses nicht in Betracht. Die äußeren Zonen des Flammenmantels können ihrerseits nicht für die Anregung in Frage kommen, da sie bei der großen Turbulenz Wasserstoff-Luft zu kalt sind. Die besten Reduktions- und Anregungsmöglichkeiten liegen mithin in der Grenzfläche Wasserstoff/Sauerstoff. Außerdem werden die Reduktionszonen mit steigendem Wasserstoffangebot (langsamere Durchmischung wegen geringerer Turbulenz an der Grenzfläche Wasserstoff-Sauerstoff) größer und verwischter. Dadurch resultiert die absolute Zunahme der Reduktion mit steigender Wasserstoffzufuhr.

Die hier definierten „Reduktionszonen" sind natürlich zu unterscheiden von den bei laminaren Diffusionsflammen sich ausbildenden echten Reduktionszonen. Es ist eine besondere Eigenschaft des Brenners mit turbulenter Flamme, daß gesteigerte Wasserstoffzufuhr ein Wandern der Reduktionszone ergibt. Der Anstieg der Chromlinienintensität bei steigender Wasserstoffzufuhr wird so als Einfluß günstiger Reduktionsbedingungen erklärt. Chromoxyd ist schwerer zu reduzieren als es die Oxyde von Mangan und Eisen sind. Die Oxyde dieser beiden Elemente werden daher innerhalb der Turbulenzzone schon vor Erreichen der günstigsten Reduktionsbedingungen weitgehend reduziert. Das Chromoxyd wird erst unter den günstigsten Reduktionsbedingungen reduziert, und die Intensitätsmaxima können sich nur an dieser Stelle ausbilden. Die bessere Reduktion führt trotz der niedrigeren Temperatur zu höherer Emission, weil die Anregungsenergie für das Chromatom noch groß genug ist. Die in der Turbulenzzone gebildeten und angeregten Atome bestimmen offenbar den Verlauf der gemessenen Atomlinienstrahlung. Daneben werden auch innerhalb der Kernzone der Flamme Atome durch thermische Dissoziation der Oxyde gebildet, jedoch ist die Dissoziation durch den ständig vorhandenen Überschuß an Sauerstoff zurückgedrängt und so die Intensität der Atomlinienstrahlung aus diesem Flammenbereich dadurch von untergeordneter Bedeutung. Die Verhältnisse für die Oxydbandenstrahlung liegen umgekehrt. Die hauptsächliche Bandenemission findet in der Kernzone statt. Die gleichen Vorstellungen erlauben auch eine Erklärung des Verhaltens der *Oxydbandenemission*. Durch den Sauerstoffüberschuß in der Kernzone der Flamme wird die Reduktion sowie die thermische Dissoziation der Oxyde verhindert, so daß die Intensitätsmaxima der Banden mit den Temperaturmaxima zusammenfallen. Die Intensitätsverteilung über die Flammenhöhe ist für CrO weniger unterschiedlich als für MnO und FeO. Das entspricht der leichteren Anregbarkeit von CrO.

Die Abnahme der Bandenemission mit steigender Wasserstoffzufuhr weist darauf hin, daß auch innerhalb der Turbulenzzone, in der die Reduktion stattfindet, noch eine Bandenstrahlung auftritt. Der geringere

Abfall der Bandenemission des Chromoxyds stimmt mit dessen schlechterer Reduzierbarkeit überein. Mangan- und Eisenoxyd werden zwar besser reduziert, die Abnahme der Bandenintensität ist größer, aber die gebildeten Atome werden schlechter angeregt, die Zunahme der Linienintensität ist geringer. Für die Ausbildung von Intensitätsmaxima in bestimmten Flammenzonen muß weiter die Konzentration der Substanz über den Flammenbereich betrachtet werden, die von den Zerstäubungs- und Verdampfungsbedingungen abhängig ist. Dem Zerstäubungsvorgang überlagert sich die Turbulenz. Der Verdampfungsvorgang ist von dem Dampfdruck der Lösung und von der Tröpfchengröße abhängig. Bei direkter Zerstäubung gelangen Tröpfchen unterschiedlicher Dicke in die Flamme. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist von dieser Dicke abhängig und durchläuft für jedes Tröpfchen ein Maximum, abhängig von Oberflächenspannung und Konzentration. Über diese Faktoren hinaus hat die Verweilzeit eines Teilchens in der Flamme Einfluß auf die Ausbildung von Intensitätsmaxima. Mit der Länge des Weges wächst die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung. Diese letzten Größen beeinflussen sich alle gegenseitig, genaue Aussagen sind nicht möglich, da in der Flamme kein Gleichgewicht eines abgeschlossenen Systems vorliegt. Die Versuchsergebnisse können nur unter der Annahme diskutiert werden, daß die Konzentrationsverteilung der anzuregenden Substanz über den untersuchten Flammenbereich homogen ist.

Das Verhalten alkoholischer Lösungen

Die *Zerstäubungsmengen* (Abb. 10b) betragen bei gleichen Versuchsbedingungen für Methanol 1,9, für Äthanol 1,0, für Propanol 0,7 und für Wasser 1,1 ml/min. In der Reihe der Alkohole geht der Verlauf der Intensität mit der Zerstäubungsmenge parallel; die größere Substanzzufuhr bedingt die höhere Intensität (Abb. 10a und b). Die *Zerstäubungsmenge* wird durch die *Viscosität* des Lösungsmittels bestimmt, hohe Viscosität vermindert die Zerstäubungsmenge. Aus Abb. 10b und c geht hervor, daß die Zerstäubungsmenge der Viscosität etwa umgekehrt proportional ist. Wenn trotz der großen Zerstäubungsmenge wäßriger Lösung die Intensitäten in diesem Fall gering sind, so ist dafür eine weitere Einflußgröße verantwortlich. Die *Oberflächenspannung* (Abb. 10d) einer Lösung ist ein Maß für die an der Zerstäuberdüse zu leistende *Zerstäubungsarbeit*. Hohe Oberflächenspannung bedeutet Ausbildung *dicker Tropfen*. Da die Oberflächenspannung von Wasser dreimal größer ist als die der Alkohole, gelangen also wesentlich dickere Wassertropfen in die Flamme als bei alkoholischer Lösung. Man beobachtet, daß bei Zerstäubung wäßriger Lösung ein Teil der Tropfen, ohne zu verdampfen, durch die Flamme hindurchfliegt. Die große Zerstäubungsmenge des Wassers wird in der Flamme nicht so gut ausgenutzt, alkoholische

Lösungen dagegen verdampfen und verbrennen in der Flamme quantitativ. Das ist die hauptsächliche Erklärung für den beträchtlichen Intensitätsanstieg der Atomlinien und Oxydbanden bei Verwendung alkoholischer Lösungen.

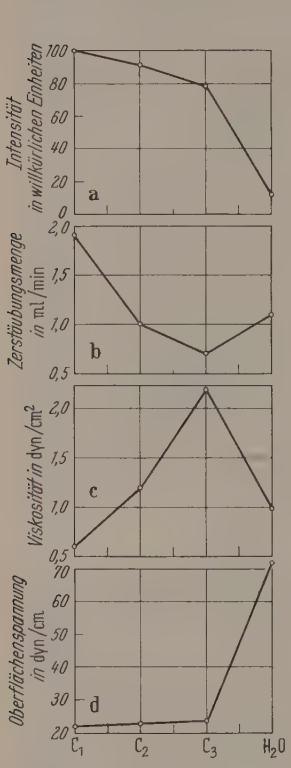


Abb. 10

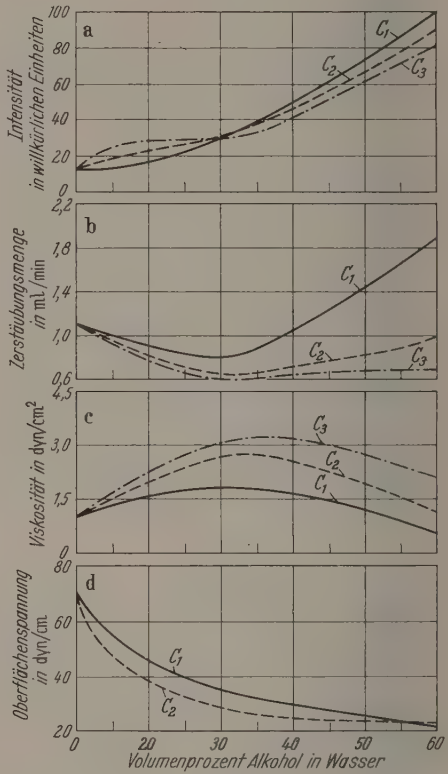


Abb. 11

Abb. 10 a—d. Verlauf von Linienintensität, Zerstäubungsmenge, Viscosität und Oberflächenspannung für verschiedene Lösungsmittel. C_1: Methanol; C_2: Äthanol; C_3: Propanol

Abb. 11 a—d. Einfluß der Alkoholkonzentration in wäßriger Lösung auf Linienintensität, Zerstäubungsmenge, Viscosität und Oberflächenspannung. C_1: Methanol; C_2: Äthanol; C_3: Propanol

Der Zusammenhang zwischen Intensität, Viscosität und Oberflächenspannung wird durch eine Versuchsreihe mit Wasser-Alkohol-Gemischen deutlich (Abb. 11). Die Kurven für die Zerstäubungsmengen sind so wie bei den reinen Lösungsmitteln den umgekehrten Viscositätskurven ähnlich. Bei Zumischung von Alkohol durchläuft die Viscosität ein Maximum, die Zerstäubungsmenge ein Minimum. Die Oberflächenspannung nimmt besonders beim Zusatz geringer Alkoholmengen zu Wasser stark ab, d. h. durch den Viscositätsanstieg wird die Ansaugarbeit bei kleinen Alkoholkonzentrationen stark heraufgesetzt. Das bedingt eine Verringerung

der Zerstäubungsmenge. Diese wird kompensiert von der stark verminderten Zerstäubungsarbeit, die durch die herabgesetzte Oberflächenspannung bedingt ist. Sie macht sich ebenfalls bei kleinen Alkoholkonzentrationen durch die Ausbildung kleinerer, schneller verdampfender Tröpfchen bemerkbar.

Aus diesen beiden gegenläufigen Einflüssen ergibt sich der Verlauf der Intensität. Auf den Einfluß der Oberflächenspannung ist auch zurückzuführen, daß die Intensität des Chroms in der Lösung mit Zusatz von Methanol bis zu 40% geringer ist als bei Zusatz von Äthanol und Propanol. Die Zerstäubungsmengen dieser Lösungen verhalten sich zwar umgekehrt, aber die Oberflächenspannungserniedrigung durch Zumischung von Methanol ist in diesem Konzentrationsbereich geringer als durch die Zumischung der höheren Homologen. Einen weiteren Einfluß auf die Ausbildung der Intensitätsmaxima hat die *Flammentemperatur*. Bei Zerstäubung alkoholischer Lösung wird die Flamme weniger abgekühlt als bei Zerstäubung von Wasser (vgl. Abb. 4), da diese ihre Verbrennungswärme als positiven Energiebeitrag liefert. Direkte Energievergleiche sind jedoch nicht erlaubt, da das Volumen der Flamme bei Zerstäubung der gleichen Menge Alkohol gegenüber Wasser auf den doppelten Betrag anwächst (vgl. Abb. 9). Diese Zunahme ist dadurch bedingt, daß zum Verbrennen des Alkohols zusätzlich Sauerstoff nötig ist. Es wird mehr Luft in die Flamme hineingewirbelt und Energie zur Erhitzung von Ballaststickstoff verbraucht. Die freiwerdende Energie verteilt sich auf ein wesentlich größeres Volumen. Auch gegenüber der Flamme ohne Zerstäubung ist das Volumen der Flamme mit Alkoholzerstäubung ungefähr doppelt so groß. So erklärt es sich, daß die heißeste Flamme in jedem Fall die unbeschickte Flamme ist (vgl. Abb. 4). Der Alkohol verdampft und verbrennt schon im unteren Teil der Flamme, wo ein bläulich-grüner Kegel beobachtet wird. Zur Verbrennung von Methanol ist weniger Sauerstoff als bei den höheren Homologen nötig, es ist intermediär weniger „freier" Wasserstoff vorhanden. Die Reduktionskraft der Flamme ist geringer, zumal bei der Verbrennung von Methanol auch weniger (reduzierend wirkendes) Kohlenoxyd entsteht. Wenn aber ein Reduktionseffekt wirksam ist, müssen sich die drei untersuchten Elemente verschieden verhalten. Tatsächlich ist der Intensitätsanstieg in der Reihenfolge Methanol, Äthanol, Propanol für die Chromlinie etwas steiler als für die Mangan- und die Eisenlinie, der Intensitätsabfall für die Chrombande umgekehrt etwas flacher. Eine Sonderstellung des Chroms ist jedoch nicht so ausgeprägt, wie es bei Zerstäubung der wäßrigen Lösung und Variation der Wasserstoffzufuhr der Fall war. Wahrscheinlich gleichen sich bei der höheren Flammentemperatur die Auswirkungen der energetischen Unterschiede zwischen den drei Elementen hinsichtlich Anregung, Dissoziation und Reduktion an, so daß ein unterschiedliches Verhalten praktisch nicht mehr gefunden wird.

Bei Zerstäubung alkoholischer Lösung ist die Intensitätsverteilung über die Flammenhöhe für alle drei Elemente gleich, und zwar liegen die Intensitätsmaxima der Atomlinien und der Oxydbanden in der gleichen oberen, der heißesten Flammenzone. Auch durch die verschiedenen Alkohole und die Variation der Wasserstoffzufuhr werden sie nicht beeinflußt. Offensichtlich sind die Turbulenzverhältnisse bei Zerstäubung von Alkohol geändert, während sie bei Zerstäubung von Wasser erhalten bleiben. Man beobachtet einen bläulich-grünen Kegel im unteren Teil der Flamme, in dem der Alkohol verbrennt. Der Innenconus, der durch den zugeführten Sauerstoffstrom bestimmt wird, ist wesentlich verwischter. Die Intensitätsabnahme der Atomlinien und Oxydbanden mit steigender Wasserstoffzufuhr geht parallel mit einer Temperaturabnahme, erklärt sich also als Temperatureffekt im Sinne schlechterer Anregung. Außerdem ist aber die besonders starke Volumenzunahme der Flamme mit Alkoholzerstäubung bei Steigerung der Wasserstoffzufuhr zu berücksichtigen. Diese starke Volumenzunahme bedeutet eine Verringerung der Leuchtdichte. Wegen der quantitativen Verdampfung des Alkohols schon im unteren Flammenbereich verteilt sich die Substanz mit steigender Wasserstoffzufuhr über einen größeren Raum. Zur Intensitätsmessung jedoch wird immer das gleiche Raumelement ausgeblendet. In dieses geht zwar die zunehmende Flammendicke, nicht aber die anwachsende Flammenhöhe ein. Ein Einfluß des Flammenvolumens auf die Intensität fällt weiter auf, wenn man einmal eine Verringerung der Substanzzufuhr durch Capillarverlängerung und zum anderen durch Herabsetzen der Lösungskonzentration erreicht (vgl. Abb. 7). Die Abnahme der Intensität bei Verringerung der Zerstäubungsmenge verläuft flacher, weil dabei gleichzeitig das Flammenvolumen herabgesetzt wird. In diesem Fall ist auch die höhere Flammentemperatur von Bedeutung. Diese Volumen- und Temperatureinflüsse überdecken hier offenbar mögliche Reduktionseinflüsse, die durch Unterschiede in der Menge des gebildeten Kohlenoxyds und des intermediär freien Wasserstoffs bedingt sein könnten.

Zusammenfassung

Mit einer lichtelektrischen Meßeinrichtung wird die Atomlinien- und Oxydbandenemission von Chrom, Mangan und Eisen in verschieden definierten Flammenhöhen einer turbulenten Knallgasflamme mit direkter Zerstäubung (Beckman-Brenner) gemessen. Dabei werden das Lösungsmittel (Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol), die Zerstäubungsmenge und die Wasserstoffzufuhr variiert. In Zuordnung zur Emission werden Flammenvolumen und Flammentemperatur gemessen.

Bei Zerstäubung wäßriger Lösung wird ein unterschiedliches Verhalten der Linien und- Bandenemission in Abhängigkeit von der Wasserstoffzufuhr gefunden. Außerdem verhalten sich die drei Elemente verschieden.

Die Ergebnisse lassen auf einen Reduktionseinfluß schließen. Vornehmlich eine Sonderstellung des Chroms wird dadurch erklärt. Aus Betrachtungen über die Turbulenzvorgänge in der Flamme, die durch Volumen- und Temperaturmessungen gestützt sind, wird auf die günstigsten Reaktionszonen für die Anregung der Linien- und Bandenemission geschlossen.

Bei Zerstäubung alkoholischer Lösungen wird eine starke Intensitätszunahme der Linien- und Bandenemission gegenüber wäßriger Lösung beobachtet. Hierfür sind Viscositäts- und Oberflächenspannungseinflüsse sowie die höhere Flammentemperatur verantwortlich, die im einzelnen diskutiert werden. Außerdem wird auch hier ein Reduktionseinfluß der Flammengase festgestellt. Infolge der geänderten Turbulenzverhältnisse bei Zerstäubung alkoholischer Lösung wirkt sich jedoch die Variation der Wasserstoffzufuhr anders aus als bei Zerstäubung wäßriger Lösung.

Literatur

[1] Beckmann, E., u. P. Waentig: Z. physik. Chem. **68**, 385 (1910). — [2] Fink, A.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 314; vgl. diese Z. **149**, 111 (1956). — [3] Hegemann, F., W. Hert u. W. Schmidt: Glastechn. Ber. **31**, 81 (1958); vgl. diese Z. **168**, 154 (1959). — [4] Henning, F., u. C. Tingwaldt: Z. Physik **48**, 805 (1928). — [5] Herrmann, R.: Flammenphotometrie, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1956. — [6] Wever, F., W. Koch u. G. Wiethoff: Flammenspektralanalytische Untersuchung der Ferritzusammensetzung in Stählen. Köln/Opladen 1953. (Forschungsber. Wirtschafts- u. Verkehrsmin. Nordrhein-Westfalen, Nr. 50). Vgl. auch Wever, F., W. Koch u. G. Wiethoff: Arch. Eisenhüttenwes. **24**, 383 (1953).

Dr. S. Eckhard, Düsseldorf 10, Cecilienallee 65

Public Health Labs., and National Research Centre, Cairo, Egypt, UAR

The Use of Omega Chrome Fast Blue 2G in the Microdetermination of some Metals

By

A. A. Abd El Raheem, Abdel Aziz Amin and A. S. Moustafa

With 7 Figures in the Text

(Received September 10, 1959)

In a previous investigation Abd El Raheem[1] studied the behaviour of Omega Chrome Fast Blue 2 G towards different cations and its use in the EDTA titrations of calcium, magnesium, manganese, nickel, lead and cadmium. The last two of these metals were indirectly determined by making use of the displacement reaction of manganese-EDTA and the ead or cadmium ions in the presence of ascorbic and tartaric acids

finishing with an EDTA titration of the liberated manganese. In studying the chelate formation of the metal dye complexes, he found that aluminium, zinc and copper did not form a red complex with this dye.

In the present work, it was attempted to determine *aluminium* by back titration of excess EDTA with calcium or magnesium. *Manganese* was determined in the presence of zinc after masking zinc with cyanide ions. *Magnesium* was also determined in the presence of nickel, zinc, copper, cobalt and aluminium. The determination of *calcium* in the presence of zinc was also investigated.

It has also been found that *thorium* forms a wine red complex with the dye which is neither masked by EDTA or cyanide ions. This property was made use of for the detection and determination of thorium in the presence of many other cations.

By colorimetric investigations of this dye and some of its metal complexes, new methods were developed for the *microdetermination of magnesium, calcium and manganese.*

Reagents and Apparatus

Indicator Solution. 0.1 g of Omega Chrome Fast Blue 2 G is dissolved in 100 ml of bidistilled water.

0.01 M EDTA Solution. 3.722 g of reagent grade disodium ethylene diamine tetraacetate dihydrate are dissolved in bidistilled water and diluted to one litre.

Buffer Solution, p_H 10. 13.5 g of ammonium chloride are dissolved in water, then 88 ml of concentrated aqueous ammonia are added and the mixture diluted to 250 ml with water.

Metal Salt Solutions. 0.01 M solutions of the various metal ions are prepared from analytical grade reagents and standardised against 0.01 M EDTA solution using Erio T as indicator.

Other Reagents. Ascorbic acid, tartaric acid, potassium cyanide and Eriochrome Black T.

Spectrophotometer. Coleman Universal Spectrophotometer, Model 14. The optical path of the cuvettes is 13.06 mm.

Volumetric Flasks. A number of 25 ml volumetric flasks previously cleaned with chromic acid and finally washed with redistilled water several times.

Pipettes and Burettes. An ultramicroburette having a capacity of 200 microlitres with 200 divisions was used for the transfer of the standard solutions into the volumetric flasks. Other reagents were transferred by calibrated pipettes.

EDTA Titrations of Metals

Titration of Mg or Ca in the Presence of Zn, Ni, Cd, or Cu. To an aliquot portion of the solution mixture, add 2 ml of the buffer, a few drops of 3% potassium cyanide solution. The Zn, Cd, Ni, and Cu will be masked. Then add a few drops of the indicator solution. Titrate magnesium or calcium with 0.01 M EDTA solution to a colour change of wine red to clear blue.

1 ml of 0.01 M EDTA solution is equivalent to 0.2432 mg of magnesium or 0.4004 mg of calcium.

Titration of Manganese in Presence of Zinc. To an aliquot portion of the solution mixture, add a few crystals of ascorbic acid, 2 ml of the buffer solution and proceed as in the determination of magnesium in presence of zinc.

1 ml of 0.01 M EDTA solution is equivalent to 0.5493 mg of manganese.

Titration of Magnesium or Calcium in Presence of Aluminium. Proceed as in the case of magnesium in the presence of zinc, but instead of adding potassium cyanide add one ml of 30% triethanolamine to mask aluminium.

Table 1. *Determination of Ca, Mg and Mn in Presence of Other Cations*

Foreign ion present	mg of metal		error mg	Foreign ion present	mg of metal		error mg
	present	found			present	found	
	Magnesium				Calcium		
Zinc	0.269	0.270	0.001	Zinc	0.401	0.401	0.000
	0.569	0.572	0.003		0.802	0.798	0.004
	0.735	0.742	0.007		1.200	1.190	0.010
	0.718	0.718	0.000		1.200	1.180	0.020
Cadmium	0.269	0.270	0.001	Mixture	2.004	2.008	0.004
	0.769	0.767	0.002	of Zn, Cd	2.814	2.814	0.000
	0.851	0.853	0.002	and Ni	2.930	2.922	0.008
	1.082	1.085	0.003		3.027	3.023	0.004
Nickel	0.520	0.599	0.001		Manganese		
	0.718	0.722	0.004	Zinc	0.549	0.560	0.011
	0.473	0.474	0.001		0.890	0.890	0.000
	0.757	0.767	0.010		1.461	1.467	0.006
Aluminium	0.729	0.734	0.005		3.483	3.477	0.006
	0.851	0.853	0.002	Mixture	1.099	1.104	0.005
	1.009	1.009	0.000		1.319	1.308	0.011
	0.898	0.897	0.001		2.390	2.305	0.005
					2.681	2.681	0.000

Table 2. *Determination of Aluminium using Magnesium or Calcium as Back Titrant*

Magnesium as back titrant			Calcium as back titrant		
present mg	found mg	error mg	present mg	found mg	error mg
0.54	0.54	0.00	0.51	0.51	0.00
0.81	0.81	0.00	0.77	0.77	0.00
1.08	1.07	0.01	1.28	1.27	0.01
1.62	1.60	0.02	1.54	1.53	0.01
1.89	1.90	0.01	1.54	1.53	0.01

Determination of Aluminium. To an aliquot portion of the acid solution of aluminium, add a known excess of 0.01 M EDTA solution, boil for about 15 min, cool to about 3°C, then add a few ml of buffer p_H 10 and at last few drops of the indicator solution. Titrate excess EDTA with 0.01 M magnesium or calcium solution to a colour change of blue to wine red and then bring back the colour carefully to blue with 0.01 M EDTA solution. 1 ml difference between total EDTA and magnesium solutions is equivalent to 0.271 mg aluminium.

The results obtained when using the above procedures are given in Tables 1 and 2.

Sensitivity of Detection of Thorium in Presence of Various Cations

Preliminary tests have shown that thorium forms a water soluble wine red complex with Omega Chrome Fast Blue 2 G at p_H 10. This complex is stable towards EDTA. This property is made use of in the present work for the detection of thorium in the presence of some other cations which are usually present in thorium ores.

For this purpose a micro-drop (0.03 ml) of the dye solution was mixed on a white spot plate with one drop of the buffer (p_H 10) and one drop of the thorium solution. The colour of the mixture was reported and the sensitivity limits were calculated. Solutions having lower concentrations were prepared by progressive dilution.

Table 3. *Sensitivity Limits of Thorium with Omega Chrome Fast Blue 2G in Presence of Other Cations*

Foreign ion	Colour	Identification limit μg	Dilution limit
—	violet	0.348	$1:8.6 \cdot 10^4$
Copper	violet	0.348	$1:8.6 \cdot 10^4$
Cadmium	violet	0.695	$1:4.3 \cdot 10^4$
Cobalt	violet	1.39	$1:2.1 \cdot 10^4$
Nickel	violet	6.96	$1:4.3 \cdot 10^3$
Calcium	violet	1.39	$1:2.1 \cdot 10^3$
Vanadium	violet	0.696	$1:4.3 \cdot 10^4$
Strontium	violet	0.696	$1:4.3 \cdot 10^4$
Aluminium	violet	0.696	$1:4.3 \cdot 10^4$
Lanthanum	violet	—	
Cerium	violet		
Yttrium	violet		
Uranium	violet		

Similar spot tests were made for the detection of thorium in the presence of copper, cadmium, cobalt and nickel which were masked by the addition of a micro-drop of a 3% potassium cyanide solution. The sensitivity limits of detection of thorium in the presence of calcium, strontium, magnesium, vanadium, cerium, lanthanum, yttrium, uranium and aluminium were also determined in a similar way, but a micro-drop of 0.01 M EDTA solution was added instead of potassium cyanide. Triethanolamine was used for masking aluminium.

The results of these experiments are given in Table 3. It shows that aluminium, calcium, cobalt, magnesium, nickel, strontium, and vanadium interfere to a very little extent and that it is possible to detect thorium in the presence of these elements, when the appropriate masking agent is added. Lanthanum, cerium, yttrium and uranium seriously interfere because they give a red colour with the dye which is stable towards EDTA.

Spectral Absorbance of the Dye and Metal-Dye Complexes

To study the applicability of this dye in colorimetric determination of some metals, it was deemed desirable to investigate the spectral absorbance of the dye and the various metal-dye complexes at the working p_H 10.

For this purpose 2 ml portion of 0.03% aqueous solution of the dye was transferred to a 25 ml volumetric flask, one ml of the buffer was added, and the solution was diluted to the mark with bidistilled water and the spectral absorbance was determined at different wave lengths in the visible region (400—800 mμ) at room temperature. The light path was 13.06 mm.

Similar determinations were made on solutions containing the same ingredients and 5 ml portion of 0.01 M magnesium sulphate, calcium chloride, thorium nitrate or manganese sulphate solution. In case of manganese a few crystals of ascorbic acid were also added to prevent the formation of hydrated manganic oxide. The absorbance curves are graphically reproduced in Fig. 1.

The results of these measurements indicate that the dye at p_H 10 has a maximum absorbance at the wave length of 590—600 mμ, while the maximum absorbances of the magnesium, calcium, manganese and thorium complexes are shifted to shorter wave lengths of 575, 575, 560, and 560 mμ respectively, with higher absorbance readings in all cases except thorium complex which has a much lower absorbance than that of the dye at this wave length.

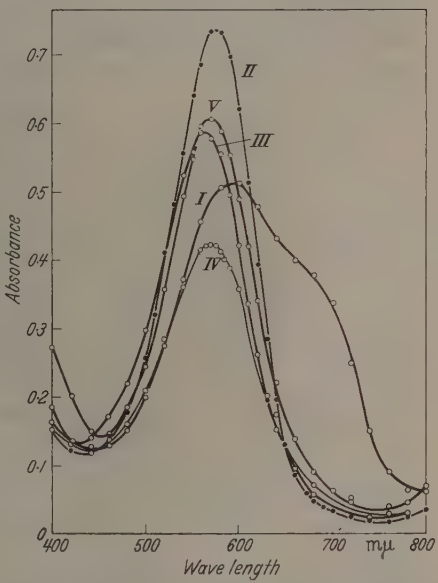


Fig. 1. Absorbance curves of the dye at p_H 10 measured at different wave lengths. *I* 600 μg dye in 20 ml. *II* dye and excess magnesium in 25 ml. *III* 600 μg dye and excess calcium in 25 ml. *IV* 600 μg dye and excess thorium in presence of Rochelle salt. *V* 600 μg dye and excess manganese in presence of ascorbic acid

Effect of Time on the Dye Solution. The absorbance of a solution containing 750 μg of the dye in 25 ml buffered to p_H 10 was measured at the wave length of 680 mμ at different periods of time at room temperature. Water was used as a blank. The results of these experiments showed that the dye solution is stable for a period of not less than one hour. After this period of time the absorbance slightly decreases gradually with time.

Effect of Temperature on the Dye Solution. Measurements of the absorbances of the dye solution (p_H 10) at the wave length of 680 mμ were made at different temperatures. The absorbance was not affected with the rise of temperature in the range of 20—65° C.

Effect of p_H on the Dye Solution. The aqueous solution of this dye is very sensitive to p_H variations. The acid solution is wine red up to p_H 6, with a maximum absorbance at the wave-length range of 550 to 560 mμ. The colour changes to bright blue at p_H 7 with a maximum absorbance at 600—610 mμ. In alkaline solution p_H 10, the maximum absorbance is at 580—610 mμ and at p_H 12 the colour is reddish blue with a maximum absorbance at the wave length 560—570 mμ.

Calibration Curve of the Dye. The absorbancies of dye solutions of various concentrations ranging between 60—1020 μg in 25 ml (buffered to p_H 10) were measured at room temperature at the wave length

600 mμ. The results of these experiments which are graphically reproduced in Fig. 2, show that the calibration curve is a straight line passing trough the zero point.

Spectrophotometric Determination of Magnesium

As the dye is highly sensitive to the presence of magnesium ions forming a wine red complex at p_H 10, a calibration curve was constructed by measuring the absorbance of solutions containing 750 μg dye and progressive amounts of magnesium (1—10 μg) in 25 ml. All these solutions were buffered to p_H 10 and measured at room temperature (22° C)

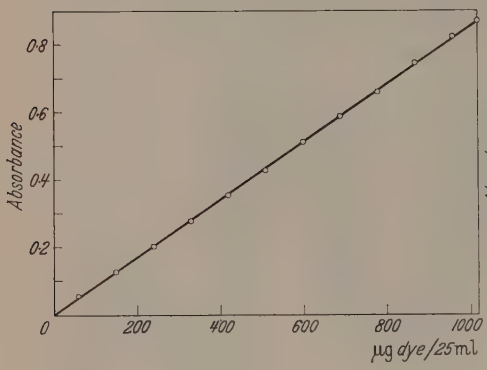


Fig. 2

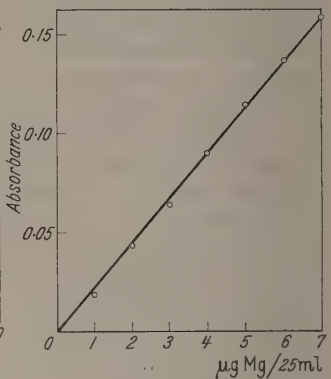


Fig. 3

Fig. 2. Calibration absorbance curve of Omega Chrome Fast Blue 2 G at p_H 10 measured at 600 mμ
Fig. 3. Calibration curve for magnesium determination

at the wave length of 680 mμ. This wave length was found to be the most suitable as it gave reproducible results. The curve was obtained by plotting the difference between the absorbance of the dye solution and that containing the dye and magnesium added vs. the amount of magnesium initially present. The curve is a straight line curve intersecting the zero point (Fig. 3).

Effect of Temperature on Magnesium-Dye Complex. It has been found that the absorbance of magnesium-dye complex measured at 680 mμ remains constant with the rise of temperature up to 40° C. Further rise of temperature causes a slight gradual increase of absorbance as can be seen in Table 4.

Table 4. *Effect of Temperature on Absorbance of Magnesium-Dye Complex*

Temp. °C	20	25	30	35	40	45	50	60	70
Absorbance	0.128	0.128	0.128	0.128	0.125	0.131	0.131	0.140	0.152

Effect of Time on Magnesium-Dye Complex. It has been found that the absorbance of the magnesium-dye complex is not affected by time for a period of not less than four hours.

Effect of Foreign Ions on Magnesium-Dye Complex. All ions which form wine-red complexes with this dye interfere in the determination of magnesium and it is therefore necessary to separate magnesium by the usual procedures before the spectrophotometric determination or to apply a suitable masking agent for the interfering ions.

Molecular Ratio of Dye-Magnesium Complex. In order to investigate the molecular structure of Omega Chrome Fast Blue 2 G with magnesium, the following experiments were carried out:

The absorbancies of dye solutions of varying concentrations between 150 and 1500 μg of the dye and a constant amount of magnesium ions (12.16 μg) in 25 ml, were measured at room temperature at the wave length 680 mμ. These solutions were buffered to p_H 10. The measurements were made using water as a blank. The results of these measurements are reproduced graphically in Fig. 4. These results indicate that the molecular ratio is about 2:1. It is therefore concluded that in order to obtain the maximum development of colour of the magnesium complex, at least two mols of the dye should be applied per one mol of magnesium.

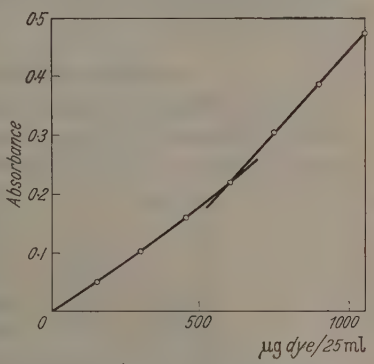


Fig. 4. Absorbance of solution containing 12.16 μg of magnesium and progressive amounts of dye in 25 ml at p_H 10

Colorimetric Determination of Calcium and Manganese

In a similar way to that of the determination of magnesium the determination of calcium and of manganese were studied.

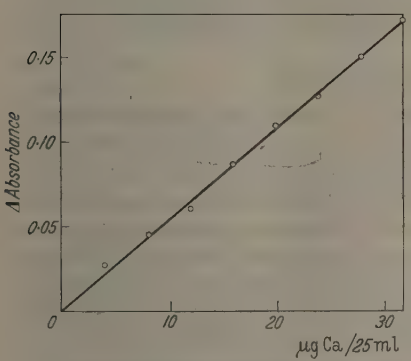


Fig. 5. Calibration curve for calcium determination

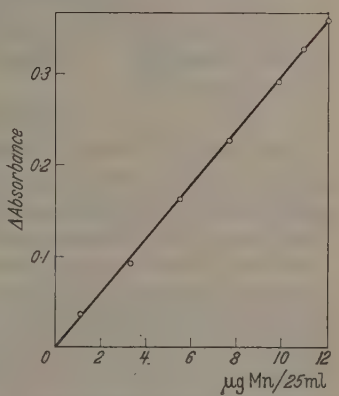


Fig. 6. Calibration curve for manganese determination

The effect of time, temperature, p_H and foreign ions on the colour of calcium and manganese-dye complexes were found to be similar to the case of magnesium-dye complex.

In the case of manganese determination, a few crystals of ascorbic acid should be added to prevent the formation of hydrated manganic oxide.

The calibration curves (Fig. 5 and 6) of these two metals are straight lines intersecting the zero point.

Colorimetric Determination of Thorium

In order to investigate the behaviour of Omega Chrome Fast Blue 2 G, towards thorium ions, different experiments were carried out to find the optimum conditions of the formation of the thorium dye complex in as much as the effects of p_H, time, temperature and the order of addition of reagents.

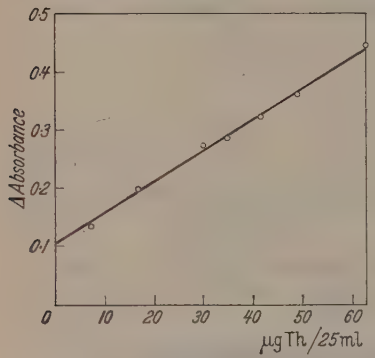


Fig. 7. Calibration curve for determination of thorium

It has been found that the linear relation between absorbance of the thorium-dye complex and concentration can only be obtained when the order of addition of the reagents is as follows: acid thorium solution, tartarate, dye solution and at last the buffer (p_H 10).

The absorbance of the thorium-dye complex remained constant for a period of not less than four hours. The rise of temperature between 20° C and 50° C caused no change in the absorbance of the thorium dye complex. The calibration curve (Fig. 7) for thorium is a straight line, but it does not intersect the zero point. The presence of copper, magnesium, vanadium, aluminium and strontium interfere in the determination.

Results and Remarks

The results of EDTA titrations of calcium and magnesium in the presence of some other cations, using Omega Chrome Fast blue 2 G as indicator, given in Table 2, indicate that this indicator is suitable for the detection of the equivalence point of these elements. The presence of cadmium, copper and nickel does not interfere when cyanide ion is added as a masking agent. In presence of aluminium, triethanolamine is a suitable masking agent, for this metal when magnesium or calcium is to be determined. The end points were very sharp and the experimental titration error is within the usual error in such EDTA titrations. The results of EDTA titrations of manganese in presence of cations that can be masked by cyanide ions are given in Table 3, and they also show that this indicator is also suitable for such determination.

Owing to the fact that this indicator does not give a colour change with aluminium, it was used for the back titration of this metal using a

procedure essentailly similar to that suggested by SCHWARZENBACH[5], but using standard calcium or magnesium as a back titrant instead of zinc for the excess standard EDTA solution. This dye has the advantage over Erio T indicator in the fact that the colour of the end point remains blue and does not assume after standing a purple tint due to the formation of aluminium-Erio T complex, thus causing overtitration and loss of the sample[2]. It has also the advantage over Erio Chrome Cyanine R[3,4] indicator in the fact that chloride, sulphate and carbonate do not interfere.

Table 5. *Determination of Unknown Quantities of Ca, Mg, Mn and Th using Omega Chrome Fast Blue 2G as Colorimetric Reagent*

Present μg	Absorbance	Found μg	Error	
			μg	%
Calcium				
4.1	0.023	4.08	0.02	0.48
8.0	0.045	8.00	0.00	0.00
12.0	0.059	12.02	0.02	0.17
16.0	0.079	16.00	0.00	0.00
20.0	0.105	20.00	0.00	0.00
Magnesium				
2.0	0.043	2.00	0.00	0.00
3.0	0.063	3.00	0.00	0.00
4.0	0.095	4.20	0.20	5.00
5.0	0.116	5.13	0.13	2.60
5.0	0.113	5.00	0.00	0.00
Manganese				
3.0	0.086	3.00	0.00	0.00
3.5	0.107	3.60	0.10	2.80
5.49	0.160	5.50	0.01	0.20
7.48	0.219	7.50	0.02	0.26
10.0	0.290	9.90	0.10	1.00
Thorium				
16.12	0.191	16.00	0.12	0.74
29.5	0.262	29.60	0.10	0.33
32.6	0.278	32.40	0.20	0.61
34.82	0.282	34.82	0.00	0.00
40.50	0.316	40.00	0.50	1.20

This dye has also proved to be a suitable reagent for the colorimetric determination of calcium, magnesium, manganese, and thorium. It forms a wine red or violet soluble complex with these metals at p_H 10. For the proper application of this dye in the colorimetric determination of these metals, the effect of time, temperature, p_H etc. on the dye and its metal complexes was investigated and it was found that this dye is a suitable reagent for such determinations. It was also found that the decrease in absorbance due to to the presence of these metals is directly proportional to the metal concentration.

The results given in Table 5, show the accuracy of the colorimetric determination of calcium, magnesium, manganese and thorium in their salt solutions. They show that the experimental errors are of satisfactory order.

Summary

Omega Chrome Fast Blue 2 G has been found to be a suitable indicator for the detection of the equivalence point of calcium, magnesium and manganese in the presence of cadmium, nickel, and aluminium, when they are masked by the addition of cyanide or triethanolamine. It is also a

suitable indicator for the back titration of aluminium using calcium or magnesium as a back titrant.

This dye has also been found to be a suitable reagent for the colorimetric determination of calcium, magnesium, manganese and thorium.

References

[1] Abd El Raheem, A. A.: Z. analyt. Chem. **167**, 98 (1959). — [2] Přibil, R.: Chem. Listy **48**, 41 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 64 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 301 (1954). — [3] Sajo, I.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 233, 243, 251 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 112 (1955); **152**, 240 (1956); **153**, 128 (1956). — [4] Sajo. I.: Magyar Kémikusok Lapja **8**, 225 (1953). — [5] Schwarzenbach, G.: Complexones, Uetikon Chemical Co., Switzerland.

Dr. A. A. Abd El Raheem, 39, Falaki Street, Flat 24, Cairo, Egypt, UAR

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Analytical Aspects of some Organic Acids

Part IV*

Direct Complexometric Titration of Iron(III) with EDTA using 2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid as Indicator

By

C. S. Pande and T. S. Srivastava

(Received September 15, 1959)

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) forms complexes with iron[4,5,10], and these reactions have been used for the titrimetric determination of iron. Recently a number of metal indicators have been proposed for this purpose. Some important indicators which have been used for the direct titration of iron(III) are salicylic acid[7], sulphosalicylic acid[8], Tiron[7], 2,3-dihydroxy-6-naphthalene sulphonic acid[3], chrome azurol S[6] and pyrocatechol violet[11,12,13].

Complexometric titration has become popular in recent years, and the present paper deals with the method as well as the use of mono-potassium salt of 2-hydroxy-3-naphthoic acid as indicator which permits the rapid and accurate titration of iron(III) with EDTA. The method is based on the fact that iron(III) forms a deep blue complex with 2-hydroxy-3-naphthoic acid which is less stable than the very strong and light yellow or colourless iron(III)-EDTA complex, ($\log K = 25.1$)[9]. When a solution of ferric chloride is titrated with EDTA in the presence of 2-hydroxy-3-naphthoic acid as indicator, at the (1 : 1) molar ratio of (Fe : EDTA), the highly coloured iron(III)-2-hydroxy-3-naphthoic acid complex is destroyed in the buffered solution, marking the endpoint of the titration. The method proposed for the complexometric titration of iron(III) is very

* Part III: See Z. analyt. Chem. **167**, 332 (1959).

rapid and the colour change at the end-point is sharp, from green to yellow. As little as 23.2 mg of iron(III) can be easily titrated by this method. Furthermore, the iron complex with EDTA being very stable, moderate quantities of numerous other cations do not interfere, and in certain cases, separation prior to titration need not be performed.

Experimental

Reagents and Chemicals

Indicator Solution. 2 g of 2-hydroxy-3-naphthoic acid, (B.D.H./L.R.) was dissolved in requisite quantity of potassium hydroxide (B.D.H./A.R.) solution to form mono-potassium salt. The solution was made up to 100 ml with double distilled water. This indicator solution gives satisfactory end-point and it can bee kept for at least one month, without losing its sensitivity.

Ferric Chloride Solution. A stock solution of iron was prepared by dissolving requisite amount of ferric chloride, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, (E. Merck's G.R.) in double distilled water. The iron content was determined by complexometric titration using salicylic acid as indicator[7].

Disodium Salt of Ethylenediaminetetraacetic Acid Solution. A stock solution of EDTA (0.1 M) was prepared by dissolving requisite amount of disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid dihydrate (E. Merck's A.R.) in a litre of double distilled water and was standardised by primary standard calcium carbonate[2] using murexide indicator.

Buffer Solutions (p_H 2.2 to 3.4 and p_H 3.6 to 4.6)[1]. For the preparation of the above mentioned buffer solutions, stock solutions of glycine (0.2 M), hydrochloric acid (0.2 M), sodium acetate (0.2 M) and acetic acid (0.2 M) were prepared by dissolving requisite amount of these substances in double distilled water.

Metal Solutions. Solutions of all other metallic salts used for the study of interference were prepared by dissolving A.R. quality nitrates, chlorides or sulphates in water, as the case may be, and the metals were estimated by standard methods.

Table 1. *Titration of Iron(III) with EDTA*

Fe taken g	Theoretical EDTA ml	Actual EDTA ml	Difference ml
0.0231	4.14	4.15	+0.01
0.0386	6.91	6.90	−0.01
0.0540	9.67	9.65	−0.02
0.0704	12.59	12.55	−0.04
0.0771	13.81	13.80	−0.01
0.0848	15.18	15.20	+0.02
0.1002	17.94	17.95	+0.01
0.1157	20.72	20.70	−0.02

Procedure

A solution containing 23.2 to 115.6 mg of iron(III) was taken in a 250 ml pyrex flask. The p_H was adjusted to 2.4 by adding the prepared buffer (glycine-HCl) and double distilled water was added to make the solution to about 100 ml. Then 1 ml of 2% of indicator solution was added, and the solution was titrated with a standard solution of EDTA (0.1 M) from a burette till disappearance of the last tinge of green colour. The colour change was from deep blue to green just before the endpoint and at the end-point the green colour changes to bright yellow. The endpoint was so sharp that the titration can be done with the natural light and no blank was required for comparison. Iron(III) was calculated as: $gFe = 0{,}05585\ VM$, where V = volume of EDTA solution and M is its molarity.

Typical results are shown in Table 1.

Effect of p_H

In order to find out the range of hydrogen ion concentration suitable for effective titration, determinations were carried out, varying the p_H of the titrating solutions using 2-hydroxy-3-naphthoic acid as indicator. Satisfactory end-points giving quantitative results for iron(III) were obtained in the p_H range 2.2 to 4.4. Above p_H 4.4, the results were not satisfactory, which is evident from Table 2.

Table 2. *Titration of Iron(III) at Different p_H Values of the Solutions*
Iron(III) taken = 0.0771 g, total volume of solution = 100 ml

p_H	2.2	2.4	2.6	3.0	3.4
0.1 M EDTA, ml	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80
p_H	3.6	4.0	4.2	4.4	4.6
0.1 M EDTA, ml	10.80	10.80	10.80	10.75	10.50

The p_H of the subsequent titrating solutions has been kept within the desired range by using two buffer solutions, (a) glycine-HCl buffer (p_H 2.2 to 3.4), (b) acetate buffer (p_H 3.6 to 4.6).

Effect of Temperature

It was observed that, by heating iron(III) solution upto 35°C, there was no alteration of the end-point of titration, but above that iron(III)-2-hydroxy-3-naphthoic acid complex decomposed and satisfactory end-point was not detected. Some results at p_H 3.6 are given in Table 3.

Table 3. *Effect of Temperature on the Determination of Iron(III)*
Iron(III) taken = 0.0771 g, total volume of solution = 100 ml

Temperature, °C	25	30	35	40	45	50
0.1 M EDTA, ml	13.80	13.80	13.80	13.70	13.65	13.60

Effect of Foreign Ions

As it is known that EDTA forms complexes with many metals, it is expected that a number of interferences would occur also in the estimation

Table 4. *Effect of Foreign Ions on the Titration of Iron(III)*
Iron(III) taken = 0.0771 g, total volume of solution = 100 ml

Material added	Wt. of element g	Theoretical EDTA ml	Actual EDTA ml	Material added a	Wt. of element g	Theoretical EDTA ml	Actual EDTA ml
$CuSO_4$	0.0720	13.80	interferes	$UO_2(NO_3)_2$	0.2381	13.80	13.85
$BeSO_4$	0.1841	13.80	13.80	$Ti(SO_4)_2$	0.0742	13.80	interferes
$MgSO_4$	0.3858	13.80	13.80	$ZrOCl_2$	0.0912	13.80	interferes
$CaCl_2$	0.8377	13.80	13.80	$Pb(NO_3)_2$	0.0788	13.80	interferes
$SrCl_2$	0.7563	13.80	13.80	$VOSO_4$	0.0722	13.80	interferes
$BaCl_2$	0.9399	13.80	13.80	$CrCl_3$	0.0734	13.80	interferes
$ZnSO_4$	0.0712	13.80	interferes	$MnSO_4$	0.0720	13.80	13.80
$Al_2(SO_4)_3$	0.0774	13.80	interferes	$FeSO_4$	0.0762	13.80	interferes
$Ce(SO_4)_2$	0.0819	13.80	interferes	$Co(NO_3)_2$	0.0330	13.80	interferes
$Th(NO_3)_4$	0.0812	13.80	interferes	$NiSO_4$	0.0354	13.80	interferes

of iron(III). However, no interference was detected with Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, UO_2^{2+} and Mn^{2+}. As might be expected, such cations as Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, ZrO^{2+}, VO^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Ce^{4+} and Th^{4+} interfered. The results at p_H 2.4 with various methods are recorded in Table 4.

Summary

A direct titrimetric method for the estimation of iron(III) has been developed, which involves the adjustment of concentration of iron(III) and p_H, dilution, addition of 1 ml of 2% indicator solution and titration with EDTA (30° to 35°C). It is based on the fact that the iron(III) forms a blue coloured complex which is destroyed at the 1 : 1 molar ratio making the end-point of the titration. Quantity of iron(III) as small as 23.2 mg can be titrated accurately when present in a volume of 100 ml. Study of interferences revealed that quite a number of elements like Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, UO_2^{2+} and Mn^{2+} does not interfere, whereas much interference is caused by Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, ZrO^{2+}, VO^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Ce^{4+} and Th^{4+}. The method proposed for iron(III) is selective and should be of considerable use in many cases.

Acknowledgements. Our sincerest thanks are due to Prof. A. B. Sen, Head of the Chemistry Department, Lucknow University, for constant encouragement and providing laboratory facilities. Thanks are also due to the Scientific Research Grant Committee (U.P.) for providing one of us (T.S.S.) a Research Assistantship and a contingency grant.

References

[1] Colowick, S. P., and N. O. Koplan: Methods in Enzymology, Vol. I, p. 139, 140; Academic Press Inc., Publ., New York, 1955. — [2] Goetz, C. A., T. C. Loomis and H. Diehl: Analyt. Chemistry **22**, 798 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 442 (1951). — [3] Heller, J., and G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **35**, 812 (1952). — [4] Jones, S. S., and F. A. Long: J. physic. Chem. **56**, 25 (1952). — [5] Kolthoff, I. M., and C. Auerbach: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1452 (1952). — [6] Musil, A., and M. Theis: Z. analyt. Chem. **144**, 351 (1955). — [7] Schwarzenbach, G.: Complexometric Titrations, p. 77, Mathuen & Co., Ltd., London, 1957. — [8] Schwarzenbach, G., and H. Flaschka: Komplexone, p. 25, Siegfried A. G., Zofingen, Switzerland, 1953. — [9] Schwarzenbach, G., R. Gut and G. Anderegg: Helv. chim. Acta **37**, 937 (1954). — [10] Schwarzenbach, G., and J. Heller: Helv. chim. Acta **36**, 576 (1951). — [11] Šír, Z., and R. Přibil: Chem. Listy **50**, 221 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 195 (1956). — [12] Šír, Z., and R. Přibil: Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 866 (1956). — [13] Suk, V., and M. Malát: Chemist-Analyst **45**, 30 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 137 (1957).

Dr. C. S. Pande, Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Aus dem Laboratorium für Analytische Chemie der Universität Amsterdam (Holland)

Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse

IV. Die Bestimmung von Chrom(III)*

Von

G. den Boef und A. Daalder

(Eingegangen am 9. Oktober 1959)

Nur in wenigen Fällen ist die Oxydation von Cr^{III} zu Chromat als Grundlage eines Titrationsverfahrens zur Bestimmung von Chrom benutzt worden. Willard u. Young[5] haben die quantitative Oxydation in saurer Lösung mit einem Überschuß Cer(IV) bei Siedehitze durchgeführt. Der Ce^{IV}-Überschuß wurde mit Nitrit bestimmt. Hahn[2] titrierte in stark alkalischer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat(III) bei 40° C potentiometrisch, wobei Thallium als Katalysator diente. Issa u. Mitarb.[3] bestimmten Cr^{III} mit Permanganat in alkalischer Lösung.

In dieser Arbeit beschreiben wir die quantitative Oxydation von Chrom(III) mit Kaliummanganat in alkalischer Lösung zu Chromat.

Experimenteller Teil

Reagentien. Manganatlösungen wurden in der üblichen Weise[1] bereitet. Alkalische Cr^{III}-Lösungen wurden auf zwei verschiedene Weisen hergestellt: 1. durch Lösen von $CrCl_3 \cdot 6$ aq. in Wasser und Zusatz von überschüssiger Lauge bis zur gewünschten Laugenkonzentration. Der Cr-Gehalt solcher Lösungen wurde durch gravimetrische Bestimmung als Cr_2O_3 festgestellt. 2. durch Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ p. a. mit Schwefeldioxyd in saurer Lösung, Entfernung des überschüssigen SO_2 und Zusatz der gewünschten Menge Lauge.

Chrom(III)-Bestimmung. 25 ml der alkalischen Cr^{III}-Lösung werden in einem 250 ml-Becher einem Überschuß alkalischer Manganatlösung zugesetzt, die 100 mg H_2TeO_4 enthält. Das Gesamtvolumen beträgt dann etwa 100 ml. Nach einer Wartezeit wird das unverbrauchte Manganat mit einer alkalischen As^{III}-Lösung potentiometrisch bestimmt. Die Gehaltsbestimmung der Manganatlösung wird ebenfalls mit As^{III} durchgeführt[1].

Bemerkungen. 1. Die Reaktion zwischen Manganat und Cr^{III} geht langsam vor sich (s. u.). Es ist daher nicht möglich, die Manganat-Cr^{III}-Titration direkt durchzuführen. 2. Weil As^{III} in alkalischer Lösung sehr langsam mit Chromat reagiert[4], ist es notwendig die Rücktitration des Manganatüberschusses mit Arsenitlösung schnell durchzuführen (d.h. innerhalb von 15 min).

In Tab. 1 sind einige Resultate von Chrom(III)-Bestimmungen nach dieser Methode in 1 m Natronlauge wiedergegeben. Je 25 ml vorgelegte

* III. Mitteilung: diese Z. **167**, 430 (1959).

Cr^{III}-Lösung entsprechen bei all diesen Experimenten 8,32 mg Cr. Aus Tab. 1 geht hervor, daß eine Reaktionszeit von 1 Std (Zeitdauer bevor die Rücktitration vorgenommen wird) zur vollständigen Oxydation genügt.

In Tab. 2 sind einige Resultate von Cr^{III}-Bestimmungen in 2 m Lauge wiedergegeben. Wie ersichtlich, werden ebenso genaue Resultate erzielt wie in 1 m Natronlauge. Auch mit Lösungen von noch geringerem Cr^{III}-Gehalt wurden einige Bestimmungen durchgeführt. Es ist dann aber notwendig, sehr lange Reaktionszeiten zu nehmen. In Tab. 3 sind einige Resultate dieser Bestimmungen in 2 m Natronlauge wiedergegeben. Man sieht aus der Tabelle, daß man bei diesen niedrigen Konzentrationen mit Fehlern von einigen Prozenten rechnen muß. Bestimmungen in 4 m Lauge werden häufig gestört durch Ausfallen von MnO_2. Der Endpunkt der potentiometrischen Bestimmungen ist dann nicht mehr genau festzustellen. Bei den Bestimmungen in 2 m Lauge fiel ein einziges Mal MnO_2 aus. Die Resultate solcher Bestimmungen soll man nicht gebrauchen. Das Ausfallen von MnO_2 bei Bestimmungen in 2 m Lauge deutet auf Verunreinigungen, namentlich im Titrierbecher. Man muß alle Glasgeräte vor Gebrauch mit alkalischer Permanganatlösung reinigen. In Laugekonzentrationen unter 1 m geht die Reaktion zwischen Chrom(III) und Kaliummanganat sehr langsam vor sich.

Tabelle 1

Wartezeit nach Zusatz der Cr^{III}-Lösung zu der Manganatlösung min	Cr^{III} gefunden mg	Fehler in Prozent
0	8,21	−1,3
5	8,24	−1,0
15	8,20	−1,4
30	8,28	−0,5
30	8,28	−0,5
60	8,30	−0,2
60	8,33	+0,1
90	8,31	−0,1
120	8,34	+0,2

Tabelle 2

Reaktionszeit min	Cr^{III} vorgelegt mg	Cr^{III} gefunden mg	Fehler in Prozent
100	10,21	10,16	−0,5
200	10,20	10,16	−0,4
200	10,20	10,22	+0,2
300	9,97	9,98	+0,1

Tabelle 3

Reaktionszeit Std	Cr^{III} vorgelegt mg	Cr^{III} gefunden mg	Fehler in Prozent
4	1,02	1,01	−1
4	1,02	1,00	−2
4	1,02	1,02	±0
4	1,02	0,98	−4

Es ist daher erwünscht die Bestimmungen in einer Laugekonzentration zwischen 1 und 3 m durchzuführen.

Zusammenfassung

Quantitative Bestimmungen von geringen Mengen Chrom(III) können durch Oxydation mit Kaliummanganat durchgeführt werden. Da die Reaktion:

$$2\ Cr^{III} + 3\ Mn^{VI} \rightarrow 2\ Cr^{VI} + 3\ Mn^{IV}$$

nur langsam verläuft, soll man der alkalischen Cr^{III}-Lösung einen Überschuß Manganat zusetzen und diesen Überschuß nach einiger Zeit mit As^{III}-Lösung zurücktitrieren.

Herrn F. Heyting danken wir für die Durchführung einiger Versuche während dieser Arbeit.

Literatur

[1] den Boef, G., J. den Boef-Nugteren u. B. van Laar: diese Z. **166**, 422 (1959). — [2] Hahn, F. L.: Z. angew. Chem. **40**, 349 (1927). — [3] Issa, I. M., A. A. Abdul Azim u. R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 92 (1955); vgl. diese Z. **148**, 231 (1955/56). — [4] Reichard, C.: Chemiker-Ztg. **24**, 563 (1900); vgl. diese Z. **48**, 294 (1909). — [5] Willard, H. H., u. Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **51**, 139 (1929); vgl. diese Z. **84**, 451 (1931).

Dr. G. den Boef, Laboratorium voor Analytische Scheikunde,
Nieuwe Achtergracht 125, Amsterdam

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. Autenrieth-Rosenmund, *Qualitative chemische Analyse*. 5., umgearbeitete Auflage. 158 Seiten mit 11 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1958, Preis geb. DM 10,—.

Die 5. Auflage des bekannten „Autenrieth-Rosenmund" unterscheidet sich nur wenig von der 4. Auflage. Die gute, übersichtliche Gliederung wurde beibehalten, wobei besonders die schematisch dargestellten Analysengänge die praktische Arbeit erleichtern. Hervorzuheben ist die recht ausführliche Abhandlung der oft vernachlässigten Vorproben und der Prüfung auf Anionen. Die Reaktionen nachstehender sogenannter seltener Elemente sind — wenn auch teilweise recht knapp — besprochen: Rubidium und Caesium, Gold, Beryllium, Cer, Titan, Zirkonium, Thorium, Vanadium, Selen, Tellur, Molybdän, Wolfram, Uran und Platin. — Für didaktische Zwecke sind die ausgewählten Nachweisreaktionen sicher ausreichend, bei Anwendung auf die analytische Praxis mit ihren oft extremen Mengenverhältnissen wäre die Angabe von Nachweisgrenzen wünschenswert. In wenigen Fällen wurde allerdings bereits ein solcher Hinweis eingeführt (S. 29/9, S. 31/8). Ebenso würde der praktische Analytiker eine verstärkte Einführung neuerer organischer Reagentien begrüßen. Vielleicht könnte hierdurch über den Lehrbetrieb hinaus eine stärkere Verbreitung des zuverlässigen und empfehlenswerten Buches erreicht werden. W. Schneider

Über die Eignung der Profilwinkel von Kristallen zur Identifizierung von Substanzen berichtet A. C. Shead[1] am Beispiel des *Asparagins*. Die im Verlaufe eines halben Jahrhunderts veröffentlichten Abbildungen und Winkelangaben für Kristalle von Asparagin bestätigen augenscheinlich die Annahme, daß die an dünnen Kristallplättchen beobachteten Winkel in einem einfachen Verhältnis zueinander stehen, das durch das Gesetz von der Konstanz der Kantenwinkel und

den Symmetriegrad der jeweiligen Kristallklasse bestimmt ist. Ein einziger Profilwinkel erlaubt die Berechnung aller Winkel, die an verschieden ausgebildeten Kristallplättchen einer gegebenen Substanz vorkommen können, und wird dadurch eine physikalische Konstante, die zur Erkennung dienen kann.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 432—437. Univ. Norman, Okla. (USA).
H. Garschagen

Zur spektralanalytischen Bestimmung von pulverförmigen Stoffen werden diese nach A. K. Rusanov und V. G. Chitrov[1] mit einem Luftstrom durch den horizontalen Flammenbogen gesaugt[2]. Über dem Bogen befindet sich ein Trichter mit 0,1—0,5 g der Substanz. Der Trichter wird durch einen Vibrator mit einer Frequenz von 15 Schwingungen/sec geschüttelt und dosiert die ausfallende Stoffmenge auf 10—15 mg/sec. Durch den Luftstrom wird der Stoff in die Flamme gesaugt, diese wird dabei stärker auseinandergezogen. Die Intensität der erhaltenen Linien und die Schwärzung sind hierbei weitgehend unabhängig von der Brenndauer des Bogens und dies ermöglicht eine gute Reproduzierbarkeit der quantitativen Ergebnisse. Bei diesem Verfahren wird auch keine Fraktionierung der einzelnen Elemente beobachtet. Der Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Anregung der Substanzen wird vermindert. Diese Vorteile ermöglichen die Bestimmung einzelner Elemente nebeneinander in Erzen, Mineralien u. a.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 369—378 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Wiss. Forschungsinst. f. mineralische Rohstoffe, Moskau (UdSSR). — [2] Siehe dazu auch Rusanov, A. K., u. T. I. Tarasova: Ž. anal. Chim. **10**, 267 (1955); vgl. diese Z. **151**, 195 (1956). H. Nieswand

Ein Mikrophotometer für photometrische und nephelometrische Titrationen an kleinen Lösungsvolumina haben A. Holasek, H. Lieb und K. Winsauer[1] beschrieben. Das sehr kompakt gebaute Gerät verwendet als Lichtquelle eine Laryngoskopielampe mit aufsteckbarem Miniaturkondensor. Das Lichtbündel passiert die zylindrische Küvette (6 bzw. 12 mm ⌀; Fassungsvermögen 0,5 bzw. 2,5 ml) und fällt über ein Spektralfilter auf eine Cadmiumsulfidzelle, die in einer Brückenschaltung liegt. Mit dieser Schaltung kann der Nullpunkt auf einen beliebigen Skalenwert gelegt und die Empfindlichkeit der Meßanordnung in weiten Grenzen variiert werden. Das Gerät läßt sich auch zu normalen colorimetrischen Messungen verwenden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 402—405. Univ. Graz (Österreich).
H. Hartkamp

Chromatographie. J. Sherma und W. Rieman III[1] setzen ihre Arbeiten über die *Verteilungschromatographie auf Ionenaustauschern* (Löslichkeitschromatographie) fort[2] und berichten über die Trennmöglichkeiten von *aliphatischen sowie aromatischen Äthern, gesätt. Fettsäuren und substituierten Benzolen und Naphthalinen.* Die Elutionen werden wieder mit Essigsäure verschiedener Konzentration durchgeführt. Die Verteilungsverhältnisse sind für die einzelnen Komponenten angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 357—365 (1959). Ralp G. Wright Chem. Lab., Rutgers Univ. New Brunswick, N. J. (USA). — [2] Sherma, J., u. W. Rieman III: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 214 (1958); **19**, 134 (1958); vgl. diese Z. **164**, 454 (1958); **167**, 359 (1959). D. Jentzsch

Eine einfache Anordnung zur fortlaufenden automatischen Registerung der Extinktion von Eluaten aus Trennsäulen (Chromatographie, Ionenaustausch) wird von W. L. van Es und L. Bosch[1] beschrieben. Das Licht einer Quecksilber-Niederdrucklampe durchstrahlt eine Durchlaufküvette mit Quarzfenstern, die vom

Eluat durchflossen wird. Hinter der Küvette ist unter einem Winkel von 45° zur Strahlungsrichtung ein fluorescierender Schirm angebracht, der je nach der Schwächung des Erregerlichtes infolge Absorption in der Durchlaufküvette mehr oder weniger stark fluoresciert. Die Intensität der Fluorescenzstrahlung wird senkrecht zur Richtung des Erregerlichtes mit einer Vakuumphotozelle beobachtet. Die Photozelle steuert über ein Röhrenvoltmeter ein Registrierinstrument. Das aus der Küvette ablaufende Eluat wird in einem Fraktionssammler in Fraktionen mit gleichem Volumen aufgeteilt; beim Wechsel der Auffanggefäße wird die Verbindung zwischen Röhrenvoltmeter und Recorder kurzzeitig unterbrochen, so daß dieser eine Strichmarke schreibt, die den Gefäßwechsel anzeigt. Das Gerät wurde von den Verff. bei der Trennung von *Nucleotiden* und *Polynucleotiden* eingesetzt. Mit Hilfe von Spektralfiltern und gegebenenfalls anderen Spektrallampen läßt es sich ohne weiteres anderen analytischen Aufgaben anpassen.

[1] Chem. Weekbl. **55**, 246—247 (1959) [Holländisch]. Nederlandsch Kankerinst., Antoni van Leeuwenhoek-Huis, Amsterdam (Holland). H. Hartkamp

Gaschromatographie. B. Smith[1] empfiehlt die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Substanzen zur Verwendung als *stationäre Phasen zur gaschromatographischen Trennung von wasserhaltigen Mischungen.* Einige Chromatogramme sind als Belege wiedergegeben.

Tabelle. *Säulen für die gaschromatographische Analyse wäßriger Mischungen* (Säulenlänge: 1 m; bei Säule Nr. 8: 2 m)

Säulen-Nr.	Stationäre Phase (Gew.-%)	Träger (mesh)	wird empfohlen für wasserhaltige	Elutionszeit des Wassers bei 100° C und einer Fließgeschwindigkeit von 50 ml/min, ungefähr Minuten
1	Polyäthylenglykol (Molgew. 200) (20%)	Celite 545 60—100	Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Fettsäuren, Amine	3,5
2	Polyäthylenglykol (Molgew. 400) (20%)	wie Nr. 1	wie bei Nr. 1	2
3	Glycerin (10%) + Trikresylphosphat (10%)	Silocel, C22 30—60	Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone	6,5
4	Diglycerin (20%)	wie Nr. 1	wie bei Nr. 3	5
5	Hexantriol (20%)	wie Nr. 1	wie bei Nr. 3	3
6	Triäthanolamin (20%)	wie Nr. 1	Alkohole, Äther, Formaldehyd, Ketone, Amine	5,5
7	Tween 80 (20%)	wie Nr. 1	Alkohole, Äther, Ketone, Fettsäuren	1,5
8	Tween 80 (5%)	wie Nr. 1	Fettsäuren	1 (bei 100 ml) He/min
9	Glycerinmonoleat (20%)	Chromosorb 30—60	Fettsäuren	1,5 (bei 100 ml He/min

[1] Acta chem. scand. **13**, 480—488 (1959). Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg (Schweden). D. Jentzsch

G. H. Cady and D. P. Siegwarth[1] beschreiben *die fraktionierte Destillation eines Substanzgemisches in einem Gaschromatographen.* Geringe Mengen eines Gemisches flüchtiger Substanzen werden mit Hilfe eines Trägergases durch eine Säule getrieben, die einen Temperaturgradienten besitzt und sich insgesamt langsam aufwärmt. Die Säule hat ihre tiefste Temperatur in der Mitte, so daß vom Anfang bis zur Säulenmitte alle Komponenten kondensieren und jede Substanz eine bestimmte Zone einnimmt. Die Anzeige des Austretens erfolgt wie in der Gaschromatographie. Die Zonen sind nicht symmetrisch, ihre rückwärtige Flanke ist steiler als die vordere. Die Leistungsfähigkeit wird an der Trennung von 11 ml Gasmischung gezeigt, die gleiche Volumina Tetrafluormethan + Trifluormethan, Kohlendioxyd, i- und n-Pentan enthielt. Die letzten beiden Isomeren sind nicht vollständig getrennt. Eine quantitative Auswertung der Kurven soll möglich sein. — *Arbeitsweise.* Nachdem die Strömung des Trägergases (Helium) sich stabilisiert hat, wird die U-förmig gebogene Säule (jeder Schenkel 30 cm lang, ⌀ etwa 0,6 cm, gefüllt mit Magnesiumpulver, 45—65 mesh) in flüssigen Stickstoff oder Sauerstoff getaucht. Anfang und Ende der Säule ragen dabei aus dem Kühlmittel heraus. Nach dem Einführen der Probe wird das Dewar-Gefäß entfernt, geleert und sofort wieder unter die Säule geschoben. So gelingt eine langsame Aufwärmung, wobei der mittlere Teil der Säule am kältesten bleibt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 618—620 (1959). Univ. Washington (USA).
D. Jentzsch

A. Zlatkis und J. E. Lovelock[1] berichten über die erfolgreiche *Anwendung von Capillarsäulen in Verbindung mit einem modifizierten Argondetektor zur gaschromatographischen Trennung von Kohlenwasserstoffen.* In einer 30 m langen Capillare (0,025 cm ⌀, bedeckt mit Squalan) gelang es bei einer Arbeitstemperatur von 100° C und einem Druck von 0,42 kg/cm² in 90 min 25 Komponenten zu trennen. Für n-Heptan ergab sich dabei eine theoretische Bodenzahl von 50000, d. h. etwa 1700 Böden pro Meter. Bis zu 2500 Böden/m konnten erreicht werden. Der modifizierte Argondetektor hatte ein Volumen von 1 ml und gestattete $1 \cdot 10^{-12}$ Mol der meisten organischen Substanzen nachzuweisen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 620—621 (1959). Univ. Houston, Tex., u. Yale Univ. School Med., New Haven, Conn. (USA). D. Jentzsch

J. Serpinet[1] beschreibt die *Analyse der schweren Pyrolyseprodukte des Chlorodifluoromethans* durch *präparative Gaschromatographie* und anschließende *Massenspektrometrie.* Einzelheiten des Wärmeleitfähigkeitsdetektors und des Sammelgefäßes am Ausgang des Chromatographen werden beschrieben. Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse sind für Ionen mit Massen zwischen 31 und 212 zusammengestellt.

[1] Chim. analytique **41**, 146—151 (1959). Centre Rech. Lyon, Soc. electrochim. Electrométall. et Aciéries electr., Ugine (Frankreich). D. Jentzsch

Papierchromatographie. Einen *Beitrag zur Theorie der Papierchromatographie* gibt S. Dikstein[1]. Er stellt einige theoretische Betrachtungen über den Einfluß der Molekülstruktur auf den R_f-Wert an und versucht, die Abhängigkeit in Gleichungen zu erfassen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 204—209 (1959). Hebrew Univ., Hadassah Med. School, Jerusalem (Israel). D. Jentzsch

E. Somfalvy und K. S. Ausch[1] untersuchen die *Eignung von 31 Farbstoffen verschiedener Klassen zur Kennzeichnung der Lösungsmittelfront in der Papierchromatographie.* Whatman-Papier Nr. 1 und Schl. & Sch. Nr. 2043b wird in auf- und absteigender Technik mit 12 verschiedenen Lösungsmittelgemischen geprüft. Verff. kommen zu der Ansicht, daß sich auf Whatman-Papier Nr. 1 einige Farbstoffe — wie z. B. Kristallviolett, Rhodamin GGH, Rhodamin ZS, äthanollösliches Nigrosin, Malachitgrün und Sudan III — beinahe für alle Lösungsmittelgemische eignen, die in der Papierchromatographie gebraucht werden. — *Arbeitsweise.* Die Farbstoffkonzentrationen schwankten zwischen 0,01 und 1%. Die Farbstofflösung wurde aus einer dünnen Capillare auf das Papier aufgetragen, so daß ein Streifen von höchstens 1—3 mm Breite entstand. Es empfiehlt sich die Lösungsmittelfront, nach Erreichen der Farbstofflinie mit einem Bleistift zu kennzeichnen, da die Farbstoffgrenze nicht scharf bleibt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 327—330 (1959). Plant Res. Stat., Mezöhegyes (Ungarn). D. Jentzsch

Ein offenes Proportionalzählrohr zur Auswertung von Radio-Papierchromatogrammen wurde von G. Böhler[1] entwickelt. Gegenüber den Zählrohren mit Fenster hat es den Vorteil, daß sich auch weiche β-Strahler, wie ^{14}C, ^{35}S, ^{45}Ca messen lassen, während durch das Fenster der anderen Rohre niedrige β-Energien und geringe Aktivitäten so geschwächt werden können, daß sie nur noch schwer meßbar sind. Das Zählrohr besteht aus einer Messinghülse, in der ein Wolframzähldraht von 20 μ $\varnothing$ gespannt ist. Die Hülse hat zum Strahleneintritt eine Längsöffnung, über die das Papierchromatogramm mechanisch geführt wird. Während der Messung wird Methan mit konstanter Geschwindigkeit (150 Blasen/min) hindurchgeleitet. Die Betriebsspannung kann bis zu 5 kV betragen. — Die Meßkurven von zwei mit ^{35}S bzw. ^{14}C markierten Chromatogrammen werden wiedergegeben.

[1] Kernenergie **2**, 409—412 (1959). Inst. Med. u. Biol., Dtsch. Akad. Wiss., Berlin-Buch. G. Denk

Papierelektrophorese. *Die papierelektrophoretische Trennung anorganischer Ionen* in 0,1 n Natronlaugelösungen haben G. Grassini und M. Lederer[1] untersucht. Die Verff. lassen 1 Std lang 240 V einwirken und verwenden den Apparat von „Jouan" mit einem dicken Papier (Papeterie d'Arches Nr. 304). Unter den angegebenen Bedingungen wandert CrO_4^{2-} 80 mm. Perjodat wird dabei teilweise zu Jodat reduziert, so daß hier neben dem Perjodat-Fleck bei 5—15 mm der Jodat-Fleck bei 40—42 mm entsteht. Im Original werden die Lagen der Flecken in Millimeter wie folgt angegeben: *Borat* 30—32, *Arsenit* 23—27, *Arsenat* 51—54, *Nitrit* 92, *Nitrat* 81—84, *Chlorid* 90—91, *Chlorat* 72—76, *Perchlorat* 73—80, *Bromid* 92—96, *Bromat* 60—65, *Jodid* 96—101, *Fluorid* 60—61, *Rhodanid* 72—77, *Sulfit* 62—69, *Thiosulfat* 86—89, *Sulfat* 73—81, *Persulfat* 85, *Selenit* 58—60, *Tellurit* 49—52, *Tellurat* 0, *Hexacyanoferrat(II)* 73—77, *Hexacyanoferrat(III)* 79 bis 80, *Molybdat* 69—74, H_2O_2 0 und *Phosphat* 46—48.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 326 (1959). Univ. Delhi (Indien).
Klaus Brodersen

A. K. Majumdar und B. R. Singh[1] haben auch die *papierelektrophoretische Trennung der Erdalkalimetalle* nach der früher beschriebenen Methode[2] untersucht und folgende Reihenfolge der Wanderung im Pherogramm angegeben:

Tabelle

Elektrolytlösung (0,1 n)	Wanderung (+ anodisch, — kathodisch, : Startpunkt)
HCl	:[Mg, Sr]—; :Ba, Ca—
HNO_3	:Ca, Ba—; :Ca, Sr—; :Mg, Sr—; :Mg, Ba—
NH_4NO_3	:Ca [Mg, Ba]—; :Ca [Mg, Sr]—
CH_3CO_2H	:Ca, Ba—; :Ca, Sr—
NH_4Cl	:Ca, Mg, Sr—; :Ca, Mg, Ba—
NaCl	:Sr, Ca—; :Ba, Ca—; :Mg, Ca—
$NaNO_2$	:Ca, Ba—; :Ca, Mg—; :Ca, Sr—
Harnstoff	:Ca, Mg—; :Ca, Ba—; :Ca, Sr—
Natrium-rhodizonat oder Oxin	:Sr, Mg—; :Cr, Ca—; :Ba, Ca—; :Ba, Mg—

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 275—277 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 541 (1957); **18**, 220 (1958); **19**, 520 (1958); vgl. diese Z. **163**, 363 (1958); **165**, 123 (1959); **170**, 430 (1959). K. Cruse

Thermische Elektroanalyse. H. F. Holmes und M. J. Joncich[1] haben eine Analysenmethode auf der *Messung von Temperaturdifferenzen zwischen Anode und Kathode während einer Elektrolyse* aufgebaut. Unter bestimmten Bedingungen stehen Temperaturdifferenz und Lösungskonzentration in reproduzierbar meßbarer Beziehung. Es wird in der Zelle aus Lucite nach Abb. 1 gearbeitet, die in einen Dewar-Becher (500 ml) eingesetzt ist, mit in Glas eingeschmolzenen Thermistoren (Nr. 32 A 1 der Victory Engineering Co.) als Thermometer, die zuvor „gealtert" sind. Elektrolysiert wird Kupfersulfat an hohlen Kupferelektroden (7,5 × 4 × 0,75 cm) mit 150—350 Milliamp. aus einer 32 V-Batterie. Je ein Thermistor im Innern der Elektroden wird in Brückenschaltung zur Bestimmung der Temperaturdifferenz von Anode und Kathode verwendet. An die Elektroden angelegte weitere Thermistore, ebenfalls in Brükkenschaltung, ermöglichen die Messung der Temperaturdifferenz zwischen Elektrode und Lösung, wenn einer der Thermistore, von der Elektrode abgenommen, sich in der Lösung befindet. Die Elektroden sind mit 200 ml völlig bedeckt, sie werden zuvor mit konz. Kaliumcyanidlösung gereinigt. Vor Einschalten des Stromes wird 15 min lang der Temperaturausgleich für die gefüllte Zelle abgewartet. Stets wird 10 min lang elektrolysiert, in den ersten 2 min wird die an der konstanten Brücke auftretende Spannung alle 30 sec, dann alle 2 min abgelesen. Die Spannung ist auf 0,001 mV entsprechend 0,0001° C meßbar. Die nach 10 min beobachteten Temperaturdifferenzen folgen für 0,02—0,2 m Lösungen einer auf ± 0,025 mV reproduzierbaren Kurve (Kathodentemperatur ist die niedrigere), deren Verlauf — bei konstanter Konzentration — von der Stromstärke abhängt. Ein Zusatz von Kaliumsulfat bewirkt im wesentlichen eine Verringerung der an der Anode entwickelten Wärme, während Gelatine den gegenteiligen Effekt hervorruft. Die Kupferkonzentration läßt sich nach dieser Methode im angegebenen Bereich auf 1% genau bestimmen.

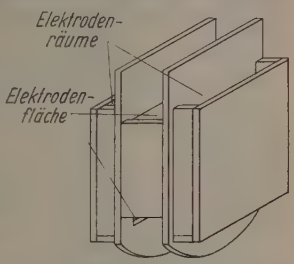


Abb. 1. Elektrolysierzelle zum Einsetzen in einen Dewar-Becher nach Holmes und Joncich

[1] Analyt. Chemistry **31**, 28—32 (1959). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

K. Cruse

Coulometrische Analyse. L. Meites[1] erörtert die Faktoren, welche die Genauigkeit von coulometrischen Messungen im Submikrogrammbereich bestimmen. Die Genauigkeit ist begrenzt durch die Größe der Korrektion, welche angebracht werden muß, um die an der arbeitenden Elektrode für Nebenerscheinungen verbrauchte Elektrizitätsmenge auszugleichen. 5 Komponenten dieses Stromhintergrundes können unterschieden werden, jedoch nur 3 von ihnen sind von Bedeutung bei der im Original beschriebenen Methode zur *Bestimmung von Zink*. Es sind dies: die Strommenge Q_c zum Aufladen der arbeitenden Elektrode und der elektrischen Doppelschicht an ihrer Oberfläche auf das Regelpotential, die Strommenge $Q_{f,i}$, welche für die Oxydation oder Reduktion der Verunreinigungen des Elektrodenquecksilbers und des Elektrolyten gebraucht wird, und $Q_{f,c}$, die Strommenge, welche aus der Reduktion von Wasserstoffion, Wasser, Ammoniumion oder einem anderen Bestandteil des Elektrolyten resultiert, dessen Konzentration während der Elektrolyse unverändert bleibt. Bei einer Fläche der arbeitenden Elektrode von 50 cm² erreicht Q_c einen Wert von 10 mμ F. $Q_{f,i}$ kann durch vorhergehende Reinigung des Quecksilbers und des Elektrolyten auf eine unwesentliche Größe gebracht werden, in welchem Fall Q_c direkt gemessen werden kann. $Q_{f,c}$ wächst linear mit der Dauer der Elektrolyse und kann durch periodische Messungen der gesamten akkumulierten Elektrizitätsmenge und Extrapolation auf die Zeit Null bestimmt werden. Bei Berücksichtigung dieser Faktoren ist es möglich, bis zu 0,07 μg Zink mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ und Mengen von mehr als 10 μg mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1\%$ coulometrisch zu bestimmen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 456—462 (1959). Polytechn. Inst. Brooklyn, N. Y. (USA).

Lydia Killer

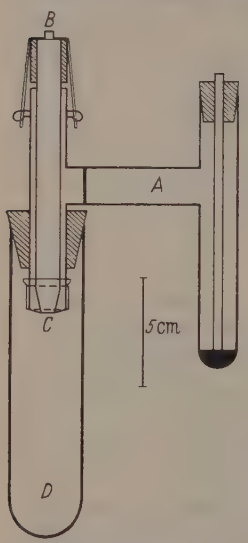


Abb. 1. Vorrichtung zur Polarographie von Gasen nach Sawyer u. Mitarb.

Polarographie. *Über die polarographische Analyse von Gasen,* speziell über die quantitative Bestimmung von *Sauerstoff* und von *Schwefeldioxyd,* berichten D. T. Sawyer, R. S. George und R. C. Rhodes[1]. Der Gasraum ist hierzu durch eine Membran aus Polyäthylen (0,051 mm stark) oder aus Teflon (0,027 mm stark) von den Elektroden getrennt. Entsprechend Abb. 1 wird die Platinelektrode *B* in gesätt. KCl-Lösung mit Federdruck an die Membran *C* angedrückt. Die KCl-Lösung ist über ein Sinterglasdiaphragma mit der Kalomelbezugselektrode *A* verbunden. In *D* wird das Gas eingefüllt (85 ml). Man polarographiert, indem die Spannung jeweils nach 5 min um 100 mV gesteigert wird, so daß sich eine stabile Stromstärke einstellen kann. Die Membran ist undurchlässig für Ionen, so daß Gaslösungen ebenfalls analysierbar sind, wobei ruhende wie strömende Lösungen in gleicher Weise untersucht werden können. Der maximal erreichbare Diffusionsstrom hängt reziprok von der Membrandicke ab und beträgt für 1 Atm. Gasdruck bei Sauerstoff 18,7 μA an der Polyäthylen-, 90 μA an der Teflon-Membran ($E_{1/2} = -0{,}27$ V), bei Schwefeldioxyd für $E_{1/2} = -0{,}26$ und $+0{,}36$ V 45—65 bzw. 25—80 μA an der Polyäthylenmembran. Wasserstoff, Stickstoff und Schwefelwasserstoff liefern keinerlei Stufen, wohl aber Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd und Cyanwasserstoff. Bei Kohlenoxyd und bei Stickoxyd werden nur unzuverlässige Polarogramme erhalten. Für gelösten Sauerstoff wird $E_{1/2} = -0{,}13$ V ($i_d = 15{,}4$ μA) festgestellt. —

Schwefeldioxyd kann an der anodischen Stufe auch neben Sauerstoff analysiert werden, doch ist die sehr empfindliche SO_2-Stufe schlecht reproduzierbar infolge Vergiftungserscheinungen. Die Stufenhöhen sind dem Partialdruck proportional. Der Gehalt kann zwischen 0,01 und 100% liegen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2—5 (1959). Univ. Riverside, Calif. (USA). K. Cruse

Anwendung eines Polarographen zur potentiometrischen p_H-Bestimmung. E. Macovschi und D. Moţet-Grigoraş[1] geben eine einfache Schaltung an, mit welcher der übliche Polarograph unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode zur potentiometrischen p_H-Bestimmung dienen kann. Die Bestimmung kann in geeigneten polarographischen Zellen unmittelbar vor oder nach dem Polarographieren, ohne zusätzliche Operationen, über den ganzen p_H-Bereich von 0—14 durchgeführt werden. Der maximale Fehler beträgt $\pm 0{,}04$ p_H-Einheiten.

[1] Comun. Acad. Republ. Popul. Romine **8**, 781—784 (1958) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Inst. Biochem. Akad. R. P. R. Bukarest (Rumänien).
Lydia Killer

4-Hydroxybenzthiazol läßt sich nach Q. Fernando und H. Freiser[1] in McIlvaine-Pufferlösung mit etwa 1% Äthanol und in etwa 10^{-4} m Lösung an der Quecksilbertropfelektrode (t = 2,64 sec, m = 2,94 mg/sec bei p_H 6,90, bei 1,55 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, 44,24 cm Hg-Säule) reduzieren. Im p_H-Bereich 2 bis 8 wird beim p_H-Wert 6,9 eine maximumfreie gute Diffusionsstufe erhalten, deren Höhe für 10^{-4} bis $5{,}6 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen der Konzentration proportional wächst. Die zweielektronige Reaktion ist irreversibel. Die polarographische Hydroxybenzthiazolbestimmung wird zur *indirekten amperometrischen Analyse von Fe^{III}, Co, Ni, Zn, Cu^{II}, Hg^{II}* und *Ag* empfohlen, mit denen in Acetatpufferlösung (p_H 4,6) Fällungen entstehen. Vorteilhaft gegenüber der entsprechenden Analyse mit Oxin ist der relativ niedrige p_H-Wert von 6,9 gegenüber dem zur polarographischen Analyse von Oxin erforderlichen p_H-Wert über 9.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 250—255 (1959). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA). K. Cruse

Hochfrequenztitrationen. Eine neue *Apparatur zur Ausführung von Hochfrequenztitrationen* ist von T. Gäumann, J. Hoigné und H. H. Günthard[1] beschrieben worden. Das Gerät arbeitet nach dem Überlagerungsprinzip, die Oscillatoren sind in Clapp-Gouriet-Schaltung für 0,5—30 MHz ausgelegt. Zwecks Erzielung besonders guter Stabilität der Anzeige am Heptodenmischer sind beide Oscillatoren mit Meßzelle in einem temperierten Gehäuse untergebracht. Die Differenzfrequenz wird gezählt oder direkt angezeigt und registriert. Die ausführlich beschriebene Meßzelle aus rostfreiem Stahl mit galvanischem Kontakt zum Meßgut wird nicht allein im Arbeitskreis, sondern auch (mit Füllung) im Bezugskreis eingeschaltet. Mit dem Gerät ausgeführte acidimetrische Titrationen 2,5 bis 0,008 n Base mit 0,06—0,00013 n Säure und bei wechselnder Titriergeschwindigkeit werden statistisch auf die Abhängigkeit des Fehlers von der vorgelegten Menge, von der Schreibgeschwindigkeit und vom Schnittwinkel der Titrationskurve untersucht. Der Fehler wächst mit Abnahme der Konzentration von relativ 0,11 bis zu 2,6%.

Mit dem gleichen Gerät haben J. Hoigné und T. Gäumann[2] auch dielektrische Messungen ausgeführt, wofür sich die gleichen Meßzellen leicht durch Abschalten einer Serienkapazität anpassen lassen. (Eine Mikrozelle für mindestens 1,2 ml Füllung ist ebenfalls beschrieben.) Beim Eichen mit Äthanol wird die DK einer zugefügten Flüssigkeit aus der Frequenzänderung auf absolut 1,1% genau erhalten. Eine Reproduzierbarkeit auf 0,5% ist erreichbar. Es werden auch dielektrische

Titrationen von Aminen mit Pikrinsäure oder Trichloressigsäure in Benzol oder Dioxan beschrieben, bei denen sich die Äquivalenzpunkte sehr gut ablesen lassen. Auch die Komplexbildung von $SnCl_4$ mit Aceton, Äthanol oder Pyridin läßt sich nach dieser Methode in Chlorbenzol gut stöchiometrisch feststellen. Bei Titration von Trichloressigsäure mit Triäthylamin wird an 9 Titrationen ein quadratischer Fehler von 1,7% erhalten. — Aus dem Anstieg von DK bis zum Äquivalenzpunkt sind auch die Dipolmomente der gebildeten Komplexe zugänglich.

[1] Helv. chim. Acta **42**, 426—437 (1959). Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich (Schweiz). — [2] Helv. chim. Acta **42**, 437—445 (1959). K. Cruse

A. K. Mukherji und B. R. Sant[1] dehnten ihre systematischen Untersuchungen zur Hochfrequenztitration von der Silberbestimmung[2] auf die *Quecksilber(II)-Rhodanidreaktion* aus. Titriert werden mit dem Oscillometer V (Sargent) Proben von 0,6—12 mg Quecksilber(II)-nitrat in 100 ml verd. Salpetersäure mit 0,1 n Kalium- oder Ammoniumrhodanidlösung oder 0,3—6,35 mg Kaliumrhodanid in 100 ml. Bei Titration mit Kaliumrhodanid wird ein ausgeprägter Knickpunkt, bei der umgekehrten Titration werden zwei Knickpunkte beobachtet. Wird Quecksilberacetat verwendet, so läßt sich nur bei Zugabe der Quecksilberlösung ein (ausgeprägter) Äquivalenzpunkt feststellen. Die Analyse gelingt auf durchschnittlich 1% genau, der Fehler steigt für die $^1/_{32000}$ m Lösung auf 4% vorausgesetzt, daß der Salpetersäuregehalt 0,0033 n nicht übersteigt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 259—262 (1959). Univ. Baton Rouge, La. (USA). — [2] Sant, B. R., u. A. K. Mukherji: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 124 (1959); vgl. diese Z. **172**, 119 (1960). K. Cruse

Für die Eichung eines Betastrahlen-Meßinstrumentes für die Bestimmung von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen[1] gibt R. Rowan jr.[2] eine neue Methode an, durch welche die Wasserstoffbestimmung mit Hilfe der β-Absorptionsmessung genauer als bisher gestaltet werden kann. Der Verf. hat das kommerzielle „Cenco"-Gerät verwendet und die Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung bis auf $\pm$ 0,01% treiben können, indem er reinste Eichstoffe (Toluol, Benzol, Cyclohexan u. a.) verwendete und deren exakte Dichte berücksichtigte. Das neue Verfahren schließt sich eng an die Theorie der β-Strahlen-Absorption[3] an und ist im Einzelnen im Original beschrieben.

[1] Jacobs, R. G., L. G. Lewis und F. Pichl: Analyt. Chemistry **28**, 324 (1956); vgl. diese Z. **154**, 212 (1957). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 558—561 (1959) Esso Res. Engng. Co., Linden, N. J. (USA.) — [3] Smith, N. N. u. J. W. Otvos: Analyt. Chemistry **26**, 359 (1954) vgl. diese Z. **146**, 435 (1955). Klaus Brodersen

Ein automatisch registrierendes Scintillations-γ-spektrometer für analytische Zwecke wird von W. Herrmann und K. Renker[1] beschrieben. Das Gerät ist für Serienanalysen, besonders auch bei schwachen Aktivitäten geeignet. Die Energieskala ist zwischen 0,1 und 3 MeV praktisch linear. Die damit gemessenen Spektren oder wenigstens die Hauptlinien von ^{137}Cs, ^{137}Ba, ^{60}Co, ^{144}Ce, ^{131}J und ^{24}Na werden graphisch wiedergegeben. Die Reproduzierbarkeit ist gut.

[1] Kernenergie **2**, 413—430 (1959). Inst. angew. Radioaktivität, Leipzig.
G. Denk

Eine neue, auf der Bildung von Kristallphosphoren beruhende Lumineszenzmethode der Mikroanalyse beschreiben K. P. Stoljarov und N. N. Grigor'ev[1] am Beispiel des *Antimonnachweises* in Form der Kristallphosphore aus CaO und Sb sowie $K_4[Fe(CN)_6]$ und Sb. — *Nachweis als Kristallphosphor mit CaO.* Die Empfindlichkeit beträgt $1 \cdot 10^{-6}$ μg-Ion Sb bei einer Grenzkonzentration von 1:10^{10}.

Bi^{3+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Tl^+, Mo^{VI}, Se^{2-}, Te^{2-} und W^{VI} bilden ebenfalls Kristallphosphore mit CaO. Sie stören daher schon in kleinen Mengen den Sb-Nachweis. Dagegen wirken auch große Überschüsse an Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe nicht störend. — *Arbeitsweise.* Man glüht chemisch reines $CaCO_3$ im Muffelofen, rührt es mit Wasser zu einem dicken Brei an und läßt diesen über Wasser im Exsiccator stehen. Von diesem Brei glüht man etwas am Platindraht und mißt dann die Luminescenz. Dann bringt man 1 Tr. der möglichst säurefreien Sb-Lösung auf das CaO, glüht und mißt wieder die Luminescenz. Bei höheren Sb-Gehalten tritt eine grüngelbe, bei niedrigen eine hellgelbe Luminescenz auf. — *Für die Bildung des Kristallphosphors aus* $K_4[Fe(CN)_6]$ *und Sb* gibt man je 1 Tr. Reagenslösung und Probelösung im Mikroreagensglas zusammen und trocknet schnell ein. Die Sb-Lösung soll nicht weniger als 1 μg Sb in 0,01 ml enthalten. Die Empfindlichkeit beträgt hier 0,001 μg Sb-Ionen bei einer Grenzkonzentration von $1:10^7$. — *Aufschluß der Erze und Legierungen und Abtrennung des Antimons.* 1. Aufschluß von Erzen mit Soda-Schwefel. 3—5 mg Substanz schließt man im bedeckten Mikrotiegel mit der 5fachen Menge Soda-Schwefel (1:1) auf. Die Schmelze nimmt man mit etwas Wasser auf, entnimmt 0,1—0,2 ml Lösung und Niederschlag und zentrifugiert. Zentrifugat und Waschwasser versetzt man mit Essigsäure, 1—2 Tr. gesätt. $SnCl_2$-Lösung (zur Entfernung von As) und 4—5 Tr. konz. Salzsäure. Man erhitzt im Wasserbad, zentrifugiert und extrahiert das Antimon wie unten beschrieben. — 2. Aufschluß von oxydischen Gesteinen. 3—5 mg Gestein versetzt man mit 8—10 Tr. gesätt. Seignettesalzlösung. Man hält 7 min im Sieden, entnimmt 0,1—0,2 ml mit Niederschlag, zentrifugiert, wäscht mit 3—5 Tr. seignettesalzhaltigem Wasser und säuert das Zentrifugat mit Salzsäure an. Nach einigem Stehen bildet sich ein Niederschlag von Kaliumhydrogentartrat, der das gesamte Sb enthält. Man zentrifugiert, löst den Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und extrahiert wie unten. Wenn die Lösung Fe^{III} und As enthält, versetzt man mit salzsaurer $SnCl_2$-Lösung, erhitzt und zentrifugiert. — 3. Aufschluß von Legierungen. Man schließt 3—5 mg mit der 5—10fachen Menge eines Gemisches aus NH_4Cl und NH_4NO_3 (2:1) auf, löst in Wasser, säuert mit Salzsäure an und zentrifugiert. In einer Probe des Zentrifugats bestimmt man den Fe-Gehalt; wenn er nur gering ist, gibt man 2—3 Tr. 0,5 m $FeCl_3$-Lösung dazu. Man erhitzt und fällt mit überschüssigem Ammoniak Eisen, das das gesamte Sb mitreißt. Man zentrifugiert, löst den Rückstand in 1—2 Tr. konz. salzsaurer $SnCl_2$-Lösung und extrahiert das Antimon in einem im Original abgebildeten Extraktor mit Äther. Der zu extrahierende Stoff kommt in die Erweiterung einer Capillare von 0,1 mm ⌀. Man läßt in kleinen Portionen Äther durchlaufen, fängt die Lösung auf und destilliert den Äther ab. Alle zu extrahierenden Lösungen sollen 6 n an Salzsäure sein. — Die Methode gibt gut übereinstimmende Ergebnisse.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 71—74 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. A. A. Ždanov-Univ. Leningrad (UdSSR). H. Nieswand

Über die Genauigkeit maßanalytischer Verfahren stellt E. Bishop[1] Untersuchungen an. Um die größtmögliche mechanische Genauigkeit zu erzielen, werden 2 Kolben verwendet, von denen der eine mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gefüllt und verschlossen wird. Im anderen Kolben wird die Einwaage der Probe so stark verdünnt, daß er um 1—10 g leichter ist als das Vergleichsgefäß. Dann werden beide Kolben auf die Waage gestellt, damit sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt und ein weitgehender Temperaturausgleich erzielt wird. Zum Kolben mit der Lösung wird nun vorsichtig solange Wasser oder das organische Lösungsmittel, zum Schluß mit einer Capillare, gegeben, bis er um einige Milligramm schwerer ist als der andere. Davon verdampft soviel, daß

nahezu Gewichtsgleichheit zwischen den beiden Kolben herrscht. Bei Verwendung von 2 l-Kolben kann die Differenz auf $\pm$ 0,1 mg, entsprechend einem Fehler von 0,000005%, herabgesetzt werden. Der Kolben wird dann verschlossen und der Inhalt gemischt. Zur Titration wird etwa 1 g der Probelösung auf 10 μg genau abgewogen, in einem 1 l-Meßkolben verdünnt und gegen einen Indicator oder elektrometrisch titriert. Eine geeignete Wägebürette wird beschrieben. Aus den Versuchen ergibt sich, daß die einzelnen mechanischen Operationen mit einer Genauigkeit von etwa 0,0001—0,00001% ausgeführt werden können. Demgegenüber sind die durch chemische und physikalisch-chemische Vorgänge bedingten Fehler wesentlich größer. Die Genauigkeit der so durchgeführten Titration von arseniger Säure mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung lag je nach der Methode der Endpunktsanzeige zwischen 0,018 und 0,0015%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 405—412 (1959). Univ. Exeter, Devon (Großbritannien). G. Denk

Einen zusammenfassenden Bericht über acidimetrische Titrationen in nichtwäßrigem Medium gibt F. Pellerin[1]. Für die Titration von *Basen* ist Eisessig das meist gebrauchte Lösungsmittel; als Titriermittel wird Perchlorsäure, gelöst in Essigsäure, verwendet. Zur Darstellung einer 0,1 n Lösung werden 15,5 g 65%ige Perchlorsäure unter Rühren langsam mit 900 ml Eisessig gemischt und 34—35 g Essigsäureanhydrid dazugegeben. Nach dem Abkühlen wird mit Eisessig zum Liter aufgefüllt. Die Einstellung erfolgt erst nach 48 Std mit Kaliumhydrogenphthalat oder $KHCO_3$, gelöst in Eisessig. Wenn mit überschüssiger Perchlorsäure gearbeitet werden muß, so kann mit Guanidin, Guanidinacetat, Triäthanolamin oder Äthylendiamin zurücktitriert werden. Der geeignetste Indicator ist Methylviolett als 1%ige Lösung in Eisessig. Auch eine gesätt. Lösung von Tropäolin 00 in Eisessig kann verwendet werden. Sehr empfehlenswert ist die potentiometrische oder auch konduktometrische Endpunktsanzeige. Es können alle Basen, die ein basisches Stickstoffatom haben und ebenso viele ihrer Salze titriert werden. Um Chloride dieser Basen zu titrieren, wird eine 6%ige Quecksilber(II)-acetatlösung hinzugegeben. Es bildet sich dann $HgCl_2$ und das Acetat der organischen Base, welches titriert werden kann. Aus den Sulfaten dieser Basen wird mit Benzidin das Sulfat gefällt; es darf dabei kein Überschuß verwendet werden, eine Ausfällung von etwa 90% genügt. Liegen Gemische von Basen vor, so kann ein anderes Lösungsmittel, z. B. Dioxan oder Acetonitril verwendet werden. Die Endpunktsanzeige erfolgt potentiometrisch, oder mit 2 Indicatoren z. B. Eosin und Methylviolett. Für sehr schwache Basen sind Acetonitril, Chloroform, Dichloräthan, Essigsäureanhydrid geeignete Lösungsmittel. — *Säuren* werden in Methanol, Äthanol, Isopropanol, Dimethylformamid, Butylamin, Pyridin, Äthylendiamin, Aceton, Butanon, Benzol oder Nitrobenzol gelöst. Als Base kann eine 0,1 n Lösung von Natriummethylat in Methanol-Benzol (1:6) oder Tetrabutylammoniumhydroxyd verwendet werden. Der Titer dieser mit Benzoesäure eingestellten Lösungen muß öfters kontrolliert werden. Geeignete Indicatoren sind Thymolblau (0,3%ige Lösung in Methanol), Azoviolett (gesätt. Lösung in Benzol) und o-Nitranilin (0,15%ige Lösung in Benzol). Bei der potentiometrischen Titration stellt sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes das Potential sehr langsam ein. Mit Dimethylformamid als Lösungsmittel lassen sich außer Carbonsäuren auch Jodide, Chloride, Perchlorate, Pikrate, Säureanhydride, Sulfonamide, Enole und Phenole bestimmen. Sehr schwache Säuren werden in Pyridin, Butylamin oder Äthylendiamin titriert. Auch Gemische von 2 Säuren lassen sich analysieren.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 283—287 Fac. Pharmac., Paris (Frankreich). G. Denk

Die Erniedrigung des p_H-Wertes saurer Lösungen durch Neutralsalze kann nach F. E. Critchfield und J. B. Johnson[1] berechnet werden. Der p_H-Wert sinkt mit der Konzentration an Neutralsalzen und bei gleichbleibender Salzkonzentration mit zunehmender Lösungswärme des Salzes. Dadurch ist es möglich, sehr schwache Basen, z. B. Anilin, in konz. wäßrigen Salzlösungen acidimetrisch zu titrieren.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 570—572 (1959). Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA). G. Denk

Einen Bericht über die Karl-Fischer-Titration gibt G. T. Walker[1]. Er gibt zwei Verfahren zur Herstellung von Karl-Fischer-Lösung an und empfiehlt folgende *Ausführung der Titration.* 5 ml wasserfreies Methanol werden in das Titriergefäß gegeben. Dann wird mit der Karl-Fischer-Lösung bis zum Galvanometerausschlag, der mindestens 30 sec anhalten muß, titriert. Diese Vorprobe dient zur Feststellung, daß das Reaktionsgefäß keine Feuchtigkeit enthält. Dann werden 10 ml der Standard-Wasser-Lösung (0,5% Wasser in wasserfreiem Methanol) in das Titrationsgefäß gegeben und mit dem Reagens titriert. Die Differenz der beiden Titrationen wird notiert und stellt das Äquivalent für 50 mg H_2O dar. Das Untersuchungsmaterial wird nun in das Gefäß gegeben und die Titration wiederholt. Aus dem erhaltenen Resultat kann dann der Wassergehalt errechnet werden. Das Untersuchungsmaterial wird entweder in Methanol gelöst oder auch in festem Zustand zugegeben. Für die Wasserbestimmung in Petroleumverbindungen ebenso auch für Fette wird folgendes Verfahren angegeben: 300 ml wasserfreies Benzol werden in eine Destillierapparatur mit Kühler und Vorlage gefüllt. Ein Trockenrohr wird aufgesetzt. Die Destillation wird solange fortgesetzt bis das Destillat mit der Karl-Fischer-Lösung nicht mehr reagiert. Eine abgewogene Menge des unlöslichen Untersuchungsmaterials wird in den Destillierkolben gegeben, und dann werden 40 ml in die Vorlage abdestilliert. Das Destillat wird auf 50 ml mit wasserfreiem Lösungsmittel aufgefüllt und ein alliquoter Teil auf übliche Weise mit der Karl-Fischer-Lösung titriert. Dann werden weiter 40 ml abdestilliert, wie vorher auf 50 ml verdünnt, und mit der Karl-Fischer-Lösung titriert. Dies wird fortgesetzt, bis im Destillat kein Wasser mehr gefunden wird. Der Wassergehalt der Probe wird aus dem Gesamtverbrauch der Karl-Fischer-Lösung berechnet. Am Schluß der Arbeit werden noch Hinweise für die Anwendungsmöglichkeiten der Karl-Fischer-Methode gegeben.

[1] Seifen-Öle-Fette-Wachse **85**, 256—257 (1959). Johanna Sepp

Die analytische Anwendbarkeit von 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (DCTA) als chelatbildendes Reagens untersuchen F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza[1]. Sie finden, daß die Stabilität der Metallkomplexe in 7 Fällen besser ist als bei ÄDTA. Das Original enthält eine Gegenüberstellung der Stabilitätskonstanten zahlreicher Metallkomplexe, außerdem ist die Neutralisationskurve von DCTA abgebildet. Vergleichende Untersuchungen zeigen, daß DCTA gegenüber verschiedenen Oxydationsmitteln widerstandsfähiger ist als ÄDTA.

[1] Inform. Quim. analit. **8**, 31—37 (1959). Facultad de Ciencias, Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Ein Vakuum-Sublimiergerät zur Trennung und Reinigung kleiner Substanzmengen hat G. Schmidt[1] konstruiert. Der Apparat (Abb. 1) besteht aus einem etwa 45 cm langen und 2,5 cm weiten Glasrohr, das eine Heizspirale von 100 W Leistungsaufnahme mit einem Regelwiderstand zur Einstellung der gewünschten Sublimationstemperatur trägt und von einem Mantelrohr umgeben ist

In seinem Inneren trägt es zentral gelagert ein Führungsrohr F von 8—9 mm ⌀, in dem sich das aus Weichglas hergestellte Vakuumrohr V mit 3—4 mm Kaliber

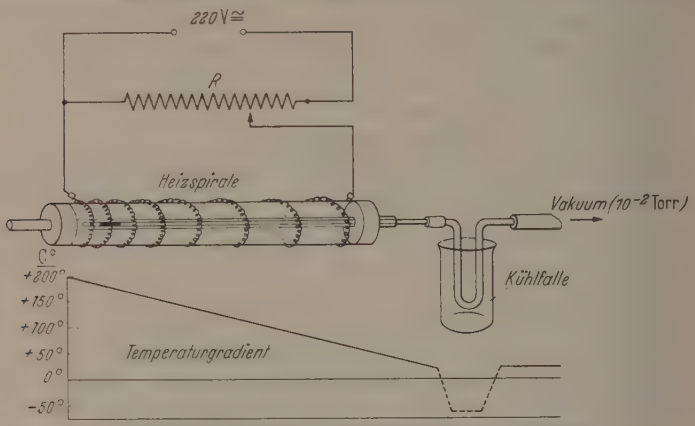


Abb. 1. Schema und Schaltung des Sublimationsgerätes nach SCHMIDT

befindet (Abb. 2). Letzteres ist mit einer Folie aus Hostaphan (Kalle, Wiesbaden) ausgekleidet, die bis zu einer Temperatur von 200° C verwendet werden kann und vor jeder Sublimation neu eingelegt werden muß. Zwischen der Vakuumpumpe und dem Vakuumrohr ist eine Kühlfalle eingeschaltet, die mit Eisstücken gekühlt werden kann, um leicht flüchtige Sublimate aufzufangen. Man evakuiert das Gerät auf 1—0,01 mm Quecksilber. für manche leichter flüchtige Stoffe genügt auch das Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Das Einlegen der Kunststoff-Folie ist im Original an Hand zahlreicher Skizzen eingehend beschrieben. Die Identifizierung der Sublimate, die im allgemeinen bei einem Einsatz von 10 bis 20 mg Untersuchungsmaterial innerhalb von 5—30 min in Ausbeuten von 70—90% anfallen, führt man im wesentlichen mittels kristalloptischer Untersuchungen durch (Literatur im Original). Insbesondere die *Barbiturate* zeichnen sich bei der beschriebenen Methode durch gute Kristallbildung aus (Skizzen, Photos und Tabellen im Original).

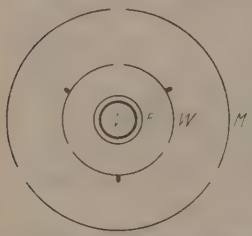


Abb. 2. Querschnitt durch das Gerät nach SCHMIDT. V Vakuumrohr mit Folie; F Führungsrohr; W Wicklungsrohr; M Mantelrohr

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**. 406—418. Univ. Erlangen. K. SÖLLNER

Eine Destillationsvorrichtung für Halbmikromengen mit einstellbarem Rückflußverhältnis beschreibt R. A. HALL[1]. Die Vorrichtung (Abb. 1) besteht aus einem Destillationskolben A von 10 ml Inhalt. Seitlich ist eine Capillare B zum Einleiten von Stickstoff und oben ein Destillationsaufsatz angeschmolzen. Der Aufsatz besteht aus einem Rohr, das von einem versilberten Vakuummantel umgeben ist. Im Vakuummantel C befindet sich überdies ein versilberter Zylinder D, der die Isolationswirkung des Vakuummantels verbessern soll. Im Aufsatz ist ein zylindrischer Verdrängungskörper E angebracht. Der Raum zwischen diesem

Zylinder und der Wandung des Fraktionieraufsatzes ist mit 4 mm-Glaskörpern ausgefüllt. Oberhalb des Verdrängungskörpers folgt eine seitliche Abzweigung zur Vorlage. Nach oben ist der Aufsatz durch ein Rohr verlängert, das mit einem Kühler versehen ist. Dieses Rohr ist einerseits mit der Vakuumpumpe verbunden, andererseits über ein Schlauchstück (mit Quetschhahn) mit der Vorlage. Durch Öffnen und Schließen des Quetschhahns kann man den durch die Capillare einströmenden Stickstoff und damit den Dampf der Probe entweder zum Kopf der Kolonne lenken, wo der mitgeführte Dampf im Kühler kondensiert wird (totaler Rückfluß) oder in die Vorlage (Destillation). Mit Hilfe des Quetschhahns ist daher von außen her die Destillationsgeschwindigkeit einstellbar. — Der Destillationsaufsatz ist von 2 Heizkörpern umgeben. Der Destillationskolben befindet sich in einem Ölbad. Der Temperaturunterschied dieser Heizkörper soll so eingestellt werden, daß der Rückfluß bei geschlossenem Quetschhahn etwa 15 Tr./min beträgt. Die Destillationsvorrichtung kann für Drucke von 0,1—760 Torr benutzt werden. — Für Routinedestillationen schlägt der Verf. eine vereinfachte Apparatur vor (Abbildung im Original).

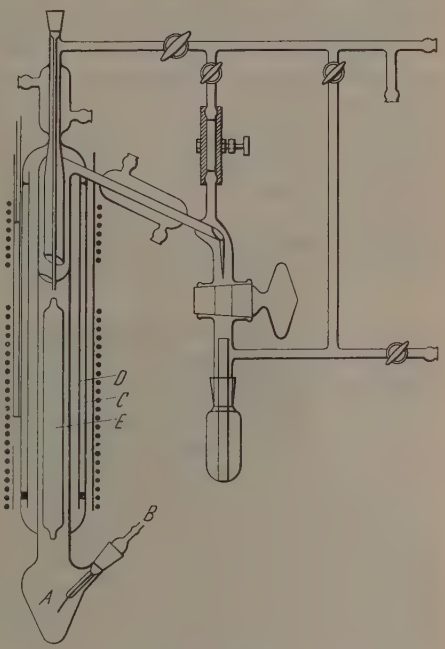


Abb. 1. Destillationsapparatur nach Hall

[1] Analyt. Chemistry **31**, 437—439 (1959). Imp. Chem. Ind., Ltd., Stevenston, Ayrshire (Schottland). G. Kainz

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Zur colorimetrischen Bestimmung von Ammoniak in der Luft* empfehlen M. I. Poletaev und N. A. Andreeva[1] die Umsetzung mit Phenol und Natriumhypochlorit (Blaufärbung), da die übliche Methode mit Neßler-Reagens bei Gegenwart von Aldehyden (Formaldehyd, Acrolein) und Schwefelwasserstoff versagt. Die Blaufärbung mit Phenol-Hypochlorit hängt von der Konzentration der NH_4-Ionen ab und wird durch die Gegenwart von weniger als 1 mg Aldehyde oder Schwefelwasserstoff in der Probe nicht beeinflußt. Amine (Methylamin, Dimethylamin u. a.) stören. Es können noch 0,0005 mg Ammoniak in 5 ml Lösung erfaßt werden. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Luft wird durch zwei

hintereinander angeordnete Gaswaschflaschen, die je 10 ml 0,02 n Schwefelsäure enthalten, mit nicht mehr als 60 l/Std durchgesaugt. Aus den Waschflaschen werden je 5 ml Lösung in zwei Colorimeterröhrchen pipettiert. In das zweite Colorimeterröhrchen und in eine Reihe weiterer Röhrchen werden 0,05, 0,1, 0,2 ... bis 1,0 ml Standard-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung gegeben, welche 0,01 mg NH_3 in 1 ml enthält. Das erste Röhrchen dient als Kontrolle. Das Volumen wird in allen Röhrchen mit 0,02 n Schwefelsäure auf 5 ml gebracht. Dann werden je 1 ml 4%ige wäßrige Phenollösung und 0,5 ml Na-Hypochloritlösung zugesetzt. 10 min nach Zusatz der Na-Hypochloritlösung wird die Intensität der Blaufärbung der Probe mit der Standardskala verglichen. Die Haltbarkeit der Standardlösungen beträgt 24 Std, die der Na-Hypochloritlösung 15 Tage. Zur Herstellung der Hypochloritlösung werden 100 g Chlorkalk (mit 30—35% aktivem Chlor) in 170 ml Wasser 15 min gerührt und unter weiterem Rühren mit einer Lösung von 70 g Na_2CO_3 in 170 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung vor dem Gebrauch 1:1 mit Wasser verdünnt.

[1] Gig. i Sanit. **24**, Nr. 6, 73—74 (1959) [Russisch]. LYDIA KILLER

Ein Verfahren zur Bestimmung der gasförmigen Verunreinigungen der Luft beschreiben PH. W. WEST, B. SEN und B. R. SANT[1]. Die flüssigen oder gasförmigen Stoffe werden in Helium als Trägergas eingebracht. Das Gas durchströmt ein heizbares, 1 m langes, leeres, enges U-Rohr von 5 mm lichter Weite. Dabei stellt sich eine symmetrische Konzentrationsverteilung ein, so daß bei Registrierung der Wärmeleitfähigkeit zwei Peaks auftreten, von denen einer der Luft und der andere der Summe der gasförmigen Verunreinigungen zuzuordnen ist. Die Retentionszeiten und die Fläche unter den Kurven sind für die untersuchten Substanzen CCl_4, $CHCl_3$, n-$C_5H_{11}Cl$, $(CH_3)_2CO$, CH_3OH, $(C_2H_5)_2O$, Cl_2, SO_2, H_2S und NH_3 annähernd gleichgroß. Der Fehler beträgt etwa 20%. Diese Genauigkeit ist z. B. für die Festlegung eines Verunreinigungsindexes oder eines Warnungssystems völlig ausreichend. Die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums beträgt 10 ml/min und die Temperatur 80° C. Die Gasprobe kann anschließend gaschromatographisch auf die einzelnen Komponenten untersucht werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 399—401 (1959). State Univ., Baton Rouge, La. (USA). H. ZIMMER

Zur Erkennung von Carbonsäuren und Aldehyden in der benzollöslichen Fraktion eines auf einem Glasfilter gesammelten Staubes aus der Luft verwenden E. SAWICKI und T. R. HAUSER[1] die C=O-Valenzfrequenzbande im Infrarotspektrum. Die Verff. setzen zur exakten Erfassung mit Phosphorpentachlorid um, wobei die Säurechloride mit einer nach kürzeren Wellenlängen verschobenen C=O-Bande gebildet werden, während Aldehyde die C=O-Bande verlieren. Die Umsetzung mit Diäthylamin gibt den Verff. eine weitere Möglichkeit, den Gehalt an Carbonsäuren zu bestimmen, da infolge der Salzbildung die C=O-Frequenz sich charakteristisch nach längeren Wellenlängen verschiebt. Alle anderen Verbindungen mit C=O-Gruppen zeigen diesen Umsetzungen nur wenig Verschiebung der C=O-Banden im Bereich von 5,5—6,5 μ. Die Arbeitsvorschriften sind im Original angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 523—527 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinatti, Ohio (USA). KLAUS BRODERSEN

Ein Verfahren zur Schnellbestimmung von 0,01—10 ppm Acetylen in der Luft beschreiben E. E. HUGHES und R. GORDEN jr.[1]. Die zu untersuchende Luftprobe wird durch eine auf — 78° C gekühlte Silicagelsäule geleitet, wobei Acetylen adsorbiert wird. Die Säule wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit ammoniakalischer

Kupfer(I)-chloridlösung versetzt. Durch Bildung von Kupferacetylid färbt sich das Silicagel, je nach Acetylenkonzentration, rosa bis rot. Durch Vergleich mit Standardproben kann der Acetylengehalt abgeschätzt werden. Die Säule enthält eine 10 mm lange und 2 mm dicke Schicht von sehr reinem Silicagel. Die Säule ist auswechselbar in eine Glasapparatur eingefügt. Gekühlt wird in einem mit Kohlensäureschnee beschickten Dewar-Gefäß. (Kühlung mit Kohlensäureschnee-Aceton ist ausgiebiger, doch kann das Eindringen von Aceton in den Reaktionssäuren Schwierigkeiten bereiten.) Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt bis hinab zu 1 ppm 50 ml/min, bei geringerer Konzentration 200 ml/min. Durch Variation der Strömungsdauer kann eine zur Bestimmung günstige C_2H_2-Konzentration eingestellt werden. Das Reagens wird durch Mischen von ammoniakalischer Kupfer(I)-chloridlösung und Hydroxylaminhydrochloridlösung nach Feigl[2] im Verhältnis 1 + 4 oder 1 + 5 erhalten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 94—98 (1959). Nat. Bureau Standards, Washington, D. C. (USA). — [2] „Spot Tests in Organic Analysis." 5. Aufl., S. 323—324. Van Nostrand, New York 1956. H. Zimmer

Die Zusammensetzung binärer Gasgemische aus reinstem Stickstoff und reinstem Wasserstoff bzw. reinstem Deuterium läßt sich nach D. N. Hanson und A. Maimoni[1] mit hoher Genauigkeit interferometrisch bestimmen. Die Abhängigkeit des Brechungsindexes von der Zusammensetzung ist nicht streng linear. Die Abweichungen von der Linearität lassen sich aus dem nicht idealen Verhalten der Gasmischungen ableiten. Wegen der technischen Durchführung und der theoretischen Behandlung muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 77—82 (1959). Radiation Lab., Univ. Berkeley, Calif. (USA). H. Hartkamp

Zur qualitativen und quantitativen Analyse der Kohlenwasserstoffanteile in Auspuffgasen von Kraftfahrzeugen verwenden W. B. Heaton und J. T. Wentworth[1] eine Kombination von Gasadsorptionschromatographie (Trennung der C_1—C_3-Kohlenwasserstoffe und C_4-Paraffine; Silicagel 60—200 mesh; Trägergas O_2, 146 ml/min; Temp. = 24° C, Probenvolumen 18 ml) und Gasverteilungschromatographie (Trennung der C_4-Olefine und der C_5—C_7-Kohlenwasserstoffe; 31% Alkylnaphthalin auf Celite 545, 30—80 mesh, Trägergas O_2, 48,5 ml/min, Temp. = 24° C, Probenvolumen 56 ml). Als Detektor dient ein mit CO_2 sensibilisierter nichtdispersiver IR-Analysator (URAS-Typ), welchem die aus den Kolonnen austretenden Fraktionen nach vorhergehender Trocknung und Verbrennung über Kupferoxyd bei 521° C zu Kohlendioxyd zugeführt werden. Dieser Detektor hat gegenüber den üblichen Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen den Vorteil größerer Empfindlichkeit [an der Adsorptionskolonne sind 3 ppm Äthylen (Volumenteile) in Stickstoff noch nachweisbar]. Außerdem ist die Eichung für quantitative Bestimmungen leicht vorzunehmen; bei konstanten äußeren Meßbedingungen ist die Flächengröße F der registrierten Elutionsbande proportional dem Produkt aus der Konzentration c und der Kohlenstoffzahl N_C der jeweiligen Fraktion, also: $F = \text{const.}\, c \cdot N_C$. Die Flächengröße nimmt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases zu. Die Elutionsbanden der Kohlenwasserstoffe werden teilweise von den sehr hohen Elutionsbanden des Kohlenmonoxyds und des Kohlendioxyds überdeckt. Diese Gase werden deshalb vor der Verbrennung der Fraktionen entfernt (CO_2 an Ascarit; CO wird an Hopcalit bzw. bei 210° C an CuO oxydiert, das entstehende CO_2 an Ascarit adsorbiert). Die Einzelheiten des Verfahrens sind dem Original zu entnehmen. Mit dem beschriebenen Verfahren, das keiner Anreicherung des Untersuchungsmaterials bedarf (Ausfrieren usw.), haben die Verff. qualitativ

und quantitativ die Zusammensetzung von Kraftfahrzeug-Auspuffgasen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen des Kraftfahrzeugs (Leerlauf, Anfahren, Reisegeschwindigkeit, Abbremsen) und von der Natur des verwendeten Treibstoffes (2 handelsübliche Kraftstoffe sowie reine Kohlenwasserstoffe) außerdem die Zusammensetzung der Kraftstoffe selbst untersucht. Die Kraftstoffe wurden als 0,4%ige Lösungen in tert. Butylbenzol auf die Säule gegeben. Es ergaben sich eindeutige Zusammenhänge zwischen den Zusammensetzungen von Kraftstoff und Auspuffgas. Die Analysen werden von den Betriebsbedingungen deutlich beeinflußt, besonders hinsichtlich der Mengen von unverbrauchtem Kraftstoff und der bei der Verbrennung entstehenden Crackprodukte.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 349—357 (1959). General Motors Corp., Detroit, Mich. (USA). K. Hartkamp

Zum Nachweis von schädlichen Gasen und Dämpfen in Bergbau und Industrie empfiehlt K. W. Hetzel[1] die Benutzung von Gasspürgeräten. Für solche Geräte bestehen Anwendungsmöglichkeiten zur Kontrolle der Arbeitsplatzkonzentrationen gesundheitsgefährdender Luftverunreinigungen, zum Auffinden von Undichtigkeiten an gasführenden Leitungen und Behältern, zum Feststellen von Gasverlusten im Betrieb, zum Identifizieren unbekannter, gasförmiger Verunreinigungen der Luft, zur technischen Gasanalyse. Die Gasspürgeräte der Fa. Dräger und Auer werden beschrieben und die Anzeigenbereiche in Tabellen angegeben. Zur Verwendung gelangen Prüfröhrchen, die mit verschiedenen Reaktionsmassen gefüllt sind. Das Reaktionsprinzip der Prüfröhrchen ist nachstehender Aufstellung zu entnehmen. — *A. Für Dräger-Prüfröhrchen.* 1. *Ammoniak.* Reaktion mit Goldchlorid (Grauschwarzfärbung). — 2. *Arsenwasserstoff.* Reaktion mit Goldchlorid oder Silbernitrat (Blauviolettfärbung). — 3. *Benzol (Toluol, Xylol).* Reaktion mit Formaldehyd-Schwefelsäure nach vorhergehender gaschromatographischer Trennung von Homologen durch eine selektiv wirksame Vorschicht (rötliche Färbung). — 4. *Blausäure.* Reaktion mit Quecksilbersalzen, Anzeige der äquivalenten Mineralsäuremenge (Rotfärbung). — 5. *Chlor.* Reaktion mit o-Toluidin (Orangefärbung). — 6. *Formaldehyd.* Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Schwefelsäure (rötliche Färbung). — 7. *Kohlendioxyd.* Reaktion mit Hydrazinverbindungen; Farbumschlag eines Redoxindicators (Blauviolettfärbung). — 8. *Kohlenoxyd.* Reaktion mit Jodpentoxyd-Schwefelsäure (Grün-Braunfärbung). — 9. *Kohlenwasserstoffe* (Propan u. a. sowie Benzin u. a.). Reaktion mit Selendioxyd in rauchender Schwefelsäure (Braunfärbung). — 10. *Methylbromid.* Oxydative Spaltung durch rauchende Schwefelsäure; Nachweis des abgespaltenen Halogens. — 11. *Nitrose Gase.* Reaktion mit einem aromatischen Amin (Orangefärbung). — 12. *Phosgen.* Reaktion mit p-Dimethylamidobenzaldehyd + Dimethylanilin (Blaugrünfärbung). — 13. *Quecksilber.* Reduktion eines Goldkomplexsalzes zu kolloidalem Gold (Grauviolettfärbung). — 14. *Schwefeldioxyd.* Jod-Stärke-Reaktion (Blaufärbung). — 15. *Schwefelkohlenstoff.* Reaktion mit aliphatischen Aminen in Gegenwart von Kupfersalzen unter Bildung von Kupfercarbaminaten (olivgrüne Färbung). — 16. *Schwefelwasserstoff.* Reaktion mit Bleiacetat (Braunfärbung). — 17. *Tetrachlorkohlenstoff.* Zersetzung durch rauchende Schwefelsäure und Nachweis des Phosgens. — 18. *Trichloräthylen* (u. a.). Oxydierende Vorschicht spaltet, Anzeigeschicht zeigt Halogen (Gelborangefärbung). — 19. *Wasserdampf.* Reaktion mit Selenverbindung in rauchender Schwefelsäure; Ausscheidung von rotem Selen (Rotfärbung). — 20. *Methan* (in Vorbereitung). Oxydation zu CO oder zu Formaldehyd. — *B. Für Auer-Prüfröhrchen.* 1. *Ammoniak.* Reaktion mit angesäuertem Nickel-Dimethylglyoxim, das trocken nicht rot ist (Gelbfärbung). — 2. *Benzol.* Nicht bekannt (Braunfärbung). — 3. *Chlor.* Reaktion mit Jodkalium-Stärke

(Blaugraufärbung). — 4. *Kohlenoxyd.* Wie oben unter 8. — 5. *Methylbromid.* Reaktion mit Jodpentoxyd-Schwefelsäure; Bromausscheidung (Hell bis dunkelrotbraune Färbung). — 6. *Quecksilber.* Reaktion mit Palladiumchlorür; Bildung von Pd + $HgCl_2$ (dunkelgrauer Ring). — 7. *Schwefeldioxyd.* Reduktion von Kaliumjodat-Stärke (Blaufärbung). — 8. *Schwefelwasserstoff.* Reaktion mit Blei-Kupfersalzen (Braunfärbung). — 9. *Chlorcyan* (in Vorbereitung). Reaktion mit Natriumsulfid, Bildung von Alkalirhodanid und Nachweis mit salzsaurer Eisen(III)-salzlösung (Rotfärbung). — Die Geräte bzw. Röhrchen sind so eingerichtet, daß der Einfluß der störenden Gase ausgeschaltet wird. Verf. empfiehlt, daß die an den Prüfröhrchen abzulesenden Konzentrationswerte nicht mehr in Milligramm/Liter bzw. Volumenprozent angegeben werden, sondern daß dafür die MAK-Werte besser geeignet seien. Man versteht darunter die „maximale Arbeitsplatzkonzentration" (maximal allowable concentration).

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 115—122 (1959). Hauptstelle Grubenrettungswesen, Essen-Kray. B. Rossmann

Wasseruntersuchung. *Zur Bestimmung von Magnesium, Sulfat, Chlorid, der Carbonat- und Gesamthärte des Wassers* empfiehlt G. B. Pasovskaja[1] die konduktometrische Titration. — *Bestimmung von Magnesium.* Mg wird mit ÄDTA-Lösung bei etwa p_H 10 titriert. Ca wird als Oxalat gefällt, Fe und Al fallen als Hydroxyde und stören die Bestimmung nicht. Analysengang: Der Titer der 0,1 n ÄDTA-Lösung wird gegen eine Standardmischung von 0,01 n $CaCl_2$- und 0,01 n $MgSO_4$-Lösung eingestellt. 25 ml der Standardlösung (Ca:Mg = 3:1) neutralisiert man mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot, dampft auf 5—10 ml ein und fällt bei 80° C Ca mit 1 Tr. gesätt. Natriumoxalatlösung. Man versetzt mit 0,5 ml Ammoniakpuffer für p_H 10 (0,1 n Ammoniak und 0,1 n NH_4Cl-Lösung im Verhältnis 1:5), füllt auf 50 ml auf und titriert konduktometrisch mit ÄDTA-Lösung. Entsprechend verfährt man bei der Analyse natürlicher Wässer, wozu man Proben von 5—25 ml entnimmt. Wenn beim Eindampfen der Indicator umschlägt, neutralisiert man wieder mit 0,1 n Salzsäure, ein Säureüberschuß muß jedoch vermieden werden. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen von gravimetrischen Parallelbestimmungen ist gut. — *Bestimmung von Sulfat.* Die Probe, entsprechend 2—10 mg SO_4^{2-} neutralisiert man mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot, versetzt mit etwa 100 mg trockenem zerriebenem Bariumsulfat und 0,5 ml gesätt. Methylviolettlösung und gibt dann aus einer Mikrobürette 0,5 ml 0,1 n $BaCl_2$-Lösung dazu. Man verdünnt auf etwa 100 ml und titriert den $BaCl_2$-Überschuß mit 1 n Na_2SO_4-Lösung zurück. — *Bestimmung von Chlorid.* Etwa 2—20 ml, je nach Cl^--Gehalt, neutralisiert man mit 0,1 n Salpetersäure gegen Methylrot und gibt noch 2—3 Tr. Säureüberschuß dazu. Man verdünnt auf 25 ml und titriert konduktometrisch mit 0,5 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung. Wenn bei Beginn der Titration eine gelbe Trübung auftritt, verwirft man die Probe und erhöht bei einer neuen Bestimmung den Salpetersäureüberschuß auf 6—7 Tr. — *Bestimmung der Carbonathärte.* In Abwesenheit von Phosphat versetzt man eine 0,2—0,02 mg-Äquivalenten Kohlensäure entsprechende Menge der Probe mit 100 mg Bariumchlorid, 5 ml 0,01 n Salzsäure und 5 ml 0,01 n Essigsäure. Bei Gegenwart von Eisen gibt man bis zur Entfärbung NaF dazu oder nimmt an Stelle der Essigsäure 50 mg Citronensäure. Man verdünnt auf 50 ml und titriert mit 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung. Bei der Bestimmung in Gegenwart von Phosphat versetzt man die Probe mit 5 ml 1%iger $BaCl_2$-Lösung, filtriert nach 2—3 min, wäscht 3 mal mit je 1 ml Wasser nach und titriert im Filtrat wie oben. — *Bestimmung der Gesamthärte.* Eine 0,06—0,03 mg-Äquivalenten Mg und Ca entsprechende Menge Wasser neutralisiert man mit Salzsäure gegen Methylrot und kocht einige Minuten. Schlägt dabei der Indicator um, gibt man noch etwas Säure

zu. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, verdünnt auf 50 ml, gibt 0,5 ml Ammoniakpufferlösung für p_H 10 dazu und titriert konduktometrisch mit 0,1 n ÄDTA-Lösung. Die Ergebnisse stimmen mit den nach klassischen Methoden erhaltenen Zahlen gut überein.

[1] Ž. anal. Chim. 14, 108—111 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst. Ašchabad, Turkmenien (UdSSR). H. Nieswand

Zur photometrischen Bestimmung des Calciumgehaltes von Wässern und Pflanzenaschen fällen S. Kubo und C. Tsutsumi[1] das Calcium mit einer definierten überschüssigen Menge von Chloranilsäure unmittelbar aus der Probenlösung (Wasser) oder aus dem Extrakt mit Essigsäure (Pflanzenaschen) und messen die Extinktion der verbleibenden überschüssigen Chloranilsäure im Vergleich zu derjenigen von Reagensblindlösungen bei 248 mμ. In diesem Spektralbereich stören Fremdionen (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, H^+) sehr viel weniger als bei Messungen im sichtbaren Bereich. Die Lösungen müssen vor der Abtrennung des Calciumchloranilates gekühlt werden (13° C), damit dessen Löslichkeit keine Fehler verursacht.

[1] Jap. Analyst 8, 116—121 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Food Res. Inst., Ministry Agricult. Forestry (Japan). H. Hartkamp

Über die Analyse stark mineralsalzhaltiger Wässer macht M. R. Marcille[1] einige Anmerkungen auf Grund der Beobachtungen, die er an den Wässern Nordafrikas gesammelt hat. — Besonderes Augenmerk ist darauf zu richten, daß sich das Wasser beim Transport und bei der Lagerung nicht verändert. Die Veränderung kann durch organische Substanzen bei Gegenwart von Bakterien geschehen, wodurch Sulfat zu Sulfid und Nitrat zu Ammoniak reduziert werden. Zur Verhütung wird empfohlen, reine Flaschen und neue Stopfen zu verwenden und je Liter 5 ml Chloroform zuzugeben, welches die Analyse nicht stört oder auch vor der Analyse abgedampft werden kann. — Der *Trockenrückstand* wird durch Erhitzen im elektrischen Ofen auf 250° C bestimmt. Bei Gegenwart von Magnesiumchlorid treten dabei geringe Verluste auf, da etwas Chlorwasserstoff entweicht. Der sehr hygroskopische Rückstand muß im Exsiccator erkalten. – Die *Alkalität* (Alkali- und Erdalkalicarbonate) wird durch Titration mit einer 0,1 n Säure gegen Poirier-Orange als Indicator ermittelt. Die Titration wird mit dem Wasser, nicht mit dem Trockenrückstand vorgenommen. — Für die Bestimmung des *Kaliums* als Perchlorat werden 2—5 l auf 200—300 ml eingedampft. Hierauf wird das vorhandene Sulfat in der Hitze mit Barytwasser ausgefällt. Nach der Filtration wird der Überschuß an Baryt mit CO_2 entfernt; das Ende der Reaktion ist durch den Umschlag von Poirier-Blau nach Violett zu erkennen. Das neue Filtrat wird mit einem Überschuß von Perchlorsäure eingedampft. Damit das gesamte Natriumchlorid in Perchlorat übergeht, wird der Rückstand in Wasser gelöst und ein zweites Mal mit 5 ml Perchlorsäure zur Trockne gebracht. Es empfiehlt sich, vor der Aufnahme mit Alkohol den Rückstand 24 Std an der Luft stehenzulassen. Die alkoholische Perchloratlösung, die zum Waschen dient, muß sauer sein (2 ml Perchlorsäure/l). — Zur Bestimmung des *Nitrats* nach der Methode von Grandval und Lajoux wird in 100 ml das Chlor als AgCl gefällt und dann das Filtrat in einem kleinen Porzellantiegel eingedampft. — Für die Zuordnung der Kationen und Anionen erwies sich das klassische Verfahren, bei dem die Anionen in der Reihenfolge CO_2, SO_3, Cl, NO_3 den Kationen Ca, Mg, K, Na zugeteilt werden, als brauchbar.

[1] Chim. analytique 41, 105—109 (1959). G. Denk

Ein Elektrodensystem zur Analyse des in verschiedenen Wässern, auch in Meerestiefen, gelösten Sauerstoffs wird von D. E. Carritt und J. W. Kanwisher[1] beschrieben. Entsprechend Abb. 1 besteht das System aus der Kombination einer Silber-Silber-

oxyd-Bezugselektrode und einer Platinelektrode in 0,5 n Kalilauge als Indicator mit gleichzeitiger Temperaturkompensation mittels Thermistoren. Beide Elektroden sind durch eine Polyäthylenmembran von der zu analysierenden Außenlösung getrennt. Das für die Sauerstoffbestimmung spezifische Elektrodensystem hat sich bei Analyse von Wässern, Blut und Gasen auch in Anwesenheit von Chlor, Schwefelwasserstoff, Säuren und Basen (p_H 2—12) sehr gut bewährt, wenn bis zur ersten Äquilibrierung bei 1,1 V 10—20 min abgewartet werden. Die Temperaturkompensation, die Konstanz der Anzeige über die Zeit, die Abhängigkeit des angezeigten Diffusionsstroms von der Strömungsgeschwindigkeit und die Stabilität des Elektrodensystems unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen sind ausführlich erörtert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 5—9 (1959). John Hopkins Univ., Baltimore, Md (USA). K. Cruse

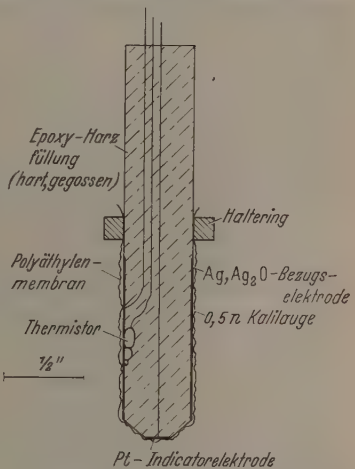


Abb. 1. Elektrodensystem zur Sauerstoffanalyse nach Carritt u. Kanwisher

Zur colorimetrischen Bestimmung von Chloridspuren, insbesondere in Wasser, eignet sich nach W. Kemula, A. Hulanicki und A. Janowski[1] die Reaktion der Chloridionen mit Quecksilber(II)-diphenylcarbazonat, die unter anderem bereits von F. E. Clarke[2] untersucht und für die Cl^--Bestimmung in Wasser empfohlen worden ist. Kemula u. Mitarb.[1] stellen fest, daß in der Lösung das Molverhältnis Diphenylcarbazon: Hg^{2+} mindestens 3:1 betragen soll, daß die Farbintensität der Lösung in den p_H-Grenzen 3,3—6 unverändert bleibt, daß die Farbe 2 Std beständig ist und daß die Temperatur einen großen Einfluß ausübt. Die Analysenfehler betragen etwa $\pm 5\%$. — *1. Eichkurve.* In 50 ml-Meßkolben mit abgestuft 0—60 μg Chlorion enthaltenden Lösungen pipettiert man 10 ml 0,02%ige Diphenylcarbazonlösung (200 mg Reagens in 100 ml 95 Vol-%igem Äthanol gelöst und mit bidest. Wasser auf 1000 ml verdünnt) fügt 1 ml 2%ige Lösung von Gummiarabicum als Schutzkolloid, 1 ml 0,05 n Salpetersäure sowie 2 ml 0,001 n Quecksilber(II)-nitratlösung hinzu und füllt mit bidest. Wasser zur Marke auf. Man beläßt die vermischte Lösung im Thermostaten 20—30 min bei 24° C und ermittelt anschließend die Absorption der verschiedenen Lösungen (Langesches Photocoloritmeter, Grünfilter, 1 cm-Küvette). Die Eichkurve verläuft zwischen 0—60 μg Chlorid linear. — *2. Bestimmung der Chloridionen in Wasser.* Man gibt in einen 50 ml-Meßkolben eine bis zu 60 μg Chlorid enthaltende Menge des zu untersuchenden Wassers und hierauf 10 ml der erwähnten Reagenslösung. Färbt sich die Lösung hellgelb, so führt man durch Zusatz von 0,25 n Natronlauge den Umschlag nach Rot herbei und dann mittels 0,05 n Salpetersäure den Umschlag nach Gelb, worauf man 1 ml dieser Säure im Überschuß zufügt. Färbt sich die Lösung zu Anfang rot, so gibt man sofort Salpetersäure zur Gelbfärbung zu. Im übrigen verfährt man wie unter 1 angegeben. — *3. Einfluß fremder Ionen.* Bis zu 0,1% Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+ und Al^{3+}, bis zu 10^{-3} % Pb^{2+} sowie bis zu $4 \cdot 10^{-4}$ % Fe^{2+} stören nicht merklich. Das sehr störende Cu^{2+} kann mit Triäthanolamin maskiert werden, sofern seine Konzentration 10^{-3} % nicht übersteigt. Man verwendet 2 ml 2%ige Triäthanol-

aminlösung, die man vorher mit Salpetersäure (1:1) auf p_H 5 gebracht hat. — Die Fehler des Bestimmungsverfahrens betragen $\pm 5\%$.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 581—585 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Warschau (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 553 (1950); vgl. diese Z. **134**, 60 (1951/52). H. FREYTAG

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Spuren Kobalt in metallischem Natrium, welches als Kühlmittel in Reaktoren dient, führen L. SILVERMAN und R. L. SEITZ[1] mit 2-Nitroso-1-naphthol bei p_H 6,5 aus. Durch das Verfahren lassen sich noch 0,1 ppm Co mit einer Genauigkeit von 5% ermitteln. Fe^{III}, Cu, Ni, K, Li und Na stören nicht. — *Ausführung.* Man läßt zu etwa 10 g des Natriums unter Stickstoff langsam Wasser tropfen bis alles gelöst ist und neutralisiert mit Salzsäure. Zu dieser Lösung gibt man 1 ml einer 10%igen Ammoniumcitratlösung, stellt mit einer Pufferlösung (19 g Borax + 10 ml konz. Ammoniak im Liter) p_H 6,5 ein, fügt 5 ml einer 0,01%igen Lösung von 2 Nitroso-1-naphthol hinzu (0,01 g + 2 Tr. 1 n Natronlauge in 100 ml) und schüttelt 3 min mit genau 20 ml Tetrachlorkohlenstoff. Die organische Schicht läßt man in 10 ml 4%ige Natronlauge fließen, die 1 Tr. 10%ige KCN-Lösung enthält, schüttelt 15 sec, wodurch störende Komplexe und der Reagensüberschuß entfernt werden und extrahiert ein weiteres Mal mit 10 ml 1%iger NaCl-Lösung, um geringe Mengen Natronlauge herauszulösen. Die CCl_4-Schicht filtriert man und mißt die Extinktion bei 535 mμ gegen CCl_4. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 340—343 (1959). Atomics International, Inc., Canoga Park, Calif. (USA). G. DENK

Zur Analyse von Blei in Rohkupfer mittels Wechselstrompolarographie mit dem Gerät von NIKI[1] geben K. ITSUKI, F. SUZUKI und F. SATO[2] als besonders günstige Leitsalzlösung eine Lösung an, die 1 m an KCN und 1,5 m an NaOH ist, sowie 4% Natriumsulfit enthält. Die Anwesenheit von Kupfer und außerdem in Rohkupfer enthaltenen Elementen ist dann ohne Einfluß auf das Ergebnis. Nach den angestellten Versuchen ist die Wechselstrompolarographie der üblichen Polarographie zur Bleianalyse in Rohkupfer vorzuziehen.

[1] TAKAHASHI, T., u. E. NIKI: Talanta **1**, 245 (1958); vgl. diese Z. **169**, 35 (1959). — [2] Jap. Analyst 8, 92—97 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Refinery Mitsubishi Metal a. Mining Co., Ltd. K. CRUSE

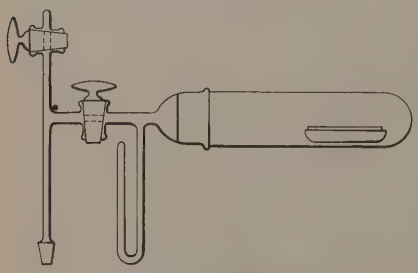


Abb. 1. Verbrennungsapparatur nach HARRIS und HICKAM

Sauerstoffgehalte in Kupfer im Bereich von 0,01—0,5% bestimmen W. F. HARRIS und W. M. HICKAM[1] in nur 15 min, so daß eine wirksame Kontrolle der Kupferraffinierung möglich ist. Das Kupfer wird in einem Graphitschiffchen in einem evakuierten System aufgeschmolzen. Da sich unter den gewählten Bedingungen im wesentlichen nur Kohlenoxyd bildet, kann dieses durch Druckmessung mit einem Quecksilbermanometer bestimmt werden. Die benutzte Apparatur (Abb. 1) ist aus einer früher beschriebenen Anordnung entwickelt worden[2]. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in Kupfer können Wasserstoff und Stickstoff vernachlässigt werden. Bei den bisher üblichen Verfahren der Extraktion, bei denen die entbundenen

Gase rasch aus dem Ofenraum abgepumpt werden, stören Schwefelgehalte im Kupfer mehr oder weniger, da je nach dem Sauerstoffgehalt des Kupfers Schwefeldioxyd entsteht. Verff. entbinden die Gase im abgeschlossenen System; SO_2 reagiert dann mit dem Kohlenstoff des Schiffchens zu CO. Der gebildete Schwefel kondensiert an den kältesten Teilen (70° C) der Apparatur. Dadurch wird auch der mögliche SO_2-Partialdruck im System sehr niedrig gehalten. Verff. belegen die Richtigkeit ihrer thermodynamischen Rechnung durch spektrometrische Analysen der aus verschiedenen Kupferproben entbundenen Gasmengen. Neben 97,53 Vol-% Kohlenoxyd wurden 2,27% Wasserstoff, 0,12% Kohlendioxyd und 0,08% Wasser gefunden, dagegen keine schwefelhaltigen Gase, obwohl der Sauerstoffgehalt des Kupfers 0,06% und der Schwefelgehalt 0,02% betrug. Extrahiert wird 10 min lang bei 1150° C. Die Standardabweichung wird mit 0,028 mg Sauerstoff angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 281—283 (1959). Westinghouse Electric Corp., Pittsburg, Pa. (USA). — [2] Hickam, W. M.: Analyt. Chemistry **24**, 362 (1952); vgl. diese Z. **137**, 205 (1952/53). S. Eckhard

Bestimmung von Nickel, Zink und Aluminium in Bronzen. B. Alfonsi[1] hat nunmehr auch die Vorschrift zur *Bestimmung von Ni, Zn und Al in Bronzen und Messing*, speziell in der Restlösung nach der früher beschriebenen Analyse auf Cu, Pb, Sn und Sb [2a–c] bei Elektrolyse mit kontrolliertem Elektrodenpotential angegeben. Die salzsaure, sowie Weinsäure- und bernsteinsäurehaltige Restlösung wird zur *Nickelbestimmung* mit verd. Ammoniak (1 + 1) bis zum p_H-Wert 6—7 versetzt, dann mit einem geringen Überschuß, etwa 10 ml, Dimethylglyoximlösung (10 g werden in einer Lösung von 10 g KOH in 400 ml Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt) unter Rühren auf den p_H-Wert 7,5—8 gebracht, auf 45—50° C erwärmt, dann 10—15 min stehengelassen und schließlich filtriert. Aus dem Niederschlag wird Nickel in üblicher Weise gravimetrisch bestimmt. Sn und Sb sind ohne Einfluß auf das Ergebnis. Eisen in Mengen von mehr als 20 mg muß vor der Fällung durch einige Tropfen 3%ige Wasserstoffperoxydlösung eliminiert werden. — Zur *Zinkbestimmung* wird das Filtrat mit 2 g Hydrazinhydrochlorid, 20 ml konz. Ammoniak und 10 ml 0,2%iger Gelatinelösung versetzt und wie früher angegeben[2a] bei —1,2 bis —1,3 V beginnend elektrolysiert. Eisen wird mit abgeschieden und muß gegebenenfalls durch Wiederauflösen des Zinks in Salpetersäure als Rhodanid photometriert werden. Die zur Elektrolyse erforderlichen Variationen bei hohen Eisengehalten (über 3 mg) und bei Anwesenheit von Mn oder Kaliumjodid sind ausführlich beschrieben. — *Aluminium* wird in der Restlösung mit Oxin bestimmt. Man erhitzt die Lösung auf 60° C und setzt unter Rühren Oxinlösung (2 g in 70 ml Wasser und 6 ml Eisessig gelöst und auf 100 ml aufgefüllt) in geringem Überschuß (nicht mehr als 15 ml) zu. Nach Abkühlen wird filtriert, samt Filter mit konz. Schwefelsäure (10 ml) carbonisiert und schließlich mit 10 ml konz. Salpetersäure erhitzt, bis keine Stickoxyde mehr aufsteigen. Man raucht dann ab, ein zweites Mal nach Zugabe von 3 ml 60%iger Überchlorsäure, läßt abkühlen, verdünnt mit Wasser auf etwa 70 ml, löst das Aluminiumsulfat durch Erwärmen und filtriert Kieselsäure ab. Im Filtrat wird das Aluminium als Benzoat gefällt. Es werden 2 ml 76%ige Thioglykolsäure zugefügt, nach Erwärmen wird unter Rühren mit 20 ml 10%iger Ammoniumbenzoatlösung versetzt und mit Ammoniak auf den p_H-Wert 3,6—4,2 eingestellt. Nach Erhitzen bis zum Sieden und Absetzen des Niederschlags wird filtriert, gewaschen (1%ige Ammoniumbenzoatlösung mit 2 Vol-% Eisessig) und geglüht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 277—282 (1959). Res. Control Lab. Auto Avio Fiat, Turin (Italien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) a) **19**, 276, b) **19**, 389, c) **19**, 569 (1958); vgl. diese Z. **168**, 55 (1959); **169**, 212 (1959); **171**, 282 (1959). K. Cruse

Zur polarographischen Bestimmung von Wismutspuren in reinem Silber verwenden M. Ishibashi, T. Nagai, T. Fujinaga und W. Funasaka[1] folgende Methode: 40 g Silber werden in konz. Salpetersäure gelöst. Mit 2 ml 0,1 m Aluminiumlösung, 40 ml 4 m Ammoniumnitratlösung und 60 ml konz. Ammoniak wird Aluminiumhydroxyd gefällt, wobei Wismut mitgefällt wird. Man erhitzt zum Sieden, läßt absitzen und löst nach kräftigem Waschen wieder in Salpetersäure auf. Die Fällung wird zur Abtrennung von Silber wiederholt, schließlich wird stark eingeengt. Nach Zugabe von 3 g Natriumcitrat und 1 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung wird mit Natronlauge auf p_H 4,5 eingestellt und auf 20 ml aufgefüllt. Das Polarogramm dieser Lösung liefert eine Wismutstufe bei $E_{1/2} = -0{,}64$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, die von der Cu-Stufe bei $-0{,}09$ V und von der Pb-Stufe bei $-1{,}1$ V deutlich getrennt ist. Sauerstoff ist ohne Einfluß. $5 \cdot 10^{-5}$ % Bi können noch quantitativ bestimmt werden, wenn berücksichtigt wird, daß die „Ausbeute" stets nur 77% beträgt und entsprechend korrigiert wird.

[1] Jap. Analyst 8, 107—110 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan). K. Cruse

Zur Spektralanalyse von Beryllium und Berylliumoxyd hoher Reinheit reichern A. G. Karabaš, Š. I. Pejzulaev, R. L. Sljusareva und V. M. Lipatova[1] die Verunreinigungen durch Extraktion der Hauptmenge des Berylliums als basisches Acetat mit Chloroform an. Das verbleibende Be wird in die glasige, im hexagonalen Wurtzitgitter kristallisierende Form von BeO übergeführt. Es werden so 25 Verunreinigungen (Mg, Ca, Ba, Al, Ti ,V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, Ga, In, Tl, Te und Na) in der Größenordnung von 10^{-4}—10^{-5} % mit einem Fehler von ± 20% bestimmt. Bei nichtangereichertem BeO werden noch 10^{-3} bis 10^{-4} % der Beimengungen erfaßt. — *Arbeitsweise.* 2 g Be (oder 5,6 g BeO) löst man im Quarzglas in 90 ml 6 n Salzsäure und 10 ml 14 n Salpetersäure und dampft zur Sirupdicke ein. Man raucht mit 50 ml und 2mal mit je 20 ml Salpetersäure ab, fällt mit konz. Ammoniak $Be(OH)_2$ als feinen Brei, trocknet und erhitzt allmählich auf 250—300° C. Das Oxyd löst man in 100 ml Eisessig und dampft zur Trockne ein. Bei der Analyse von BeO, welches nicht über 600° C geglüht wurde, kann man die Probe direkt in Eisessig lösen und in das basische Acetat überführen. Dieses löst man in 100 ml Chloroform und zieht die Lösung mit 30—40 ml und noch 2mal mit je 20 ml 4 n Salzsäure aus. Die salzsauren Auszüge dampft man in einer geglühten und gewogenen Quarzschale ein, versetzt die sirupöse Masse mit 8 ml Salpetersäure und dampft wieder zur Sirupdicke ein. Dies wiederholt man noch 2mal mit je 3 ml Salpetersäure. Man überführt mit konz. Ammoniak in $Be(OH)_2$, trocknet und erhitzt allmählich auf 300° C. Nach der Entfernung von Ammoniumnitrat glüht man noch $^1/_2$ Std bei 500° C und wägt. Der daraus errechnete Anreicherungskoeffizient beträgt gewöhnlich 20—25. Daneben macht man eine Blindprobe mit allen verwendeten Reagentien, denen man eine 100 mg Be entsprechende Menge von spektralreinem Berylliumnitrat zusetzt. — *Vorbereitung einer nicht angereicherten Probe.* 0,2 g Be (oder 0,56 g BeO) löst man in 10 ml 6 n Salzsäure und 1 ml 14 n Salpetersäure und überführt wie oben in $Be(NO_3)_2$. Man fällt mit Ammoniak und stellt das hexagonale BeO her. — Zur Spektralanalyse verdampft man wie üblich etwa 50 mg des Oxyds zwischen Kohleelektroden. Zur Fixierung im Krater befeuchtet man die Probe mit 3 Tr. 20%iger alkoholischer Bakelitlösung und läßt 10 bis 15 min eintrocknen. Die Stromstärke beträgt 12 A, die Spaltbreite 10 μ. Na wird gesondert bestimmt. Folgende Linien werden ausgemessen: Mg 2802,7 Å; Ca 4226,7; Ba 4934,1 u. 2335,3; Al 3082,2; Ti 3349,0; V 3184,0 u. 2688,0; Cr 2835,6; Mo 2816,2; Mn 2576,1; Fe 2599,4; Co 3412,6; Ni 3050,8; Cu 3247,5; Ag 3280,7; Zn

3345,0; Cd 2288,0; Sn 2840,0; Pb 2833,1; Sb 2598,1; Bi 3067,7; Te 2385,8; Ga 2874,2; In 3256,1; Tl 2767,9; Na 5890,0 Å.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 94—99 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) K. Hertzog

Zur spektralanalytischen, halbquantitativen Bestimmung von Aluminium, Silicium und Kupfer in Calcium [in Konzentrationen von 5—50 μg/g $Ca(OH)_2$] haben S. Skalska und S. Held[1] das „Verfahren mit einmaliger Zugabe" mit linearer Extrapolation des *J-c*-Diagramms[2] benutzt. Das Calcium wird in Calciumhydroxyd übergeführt und zwischen Kohleelektroden im Wechselstrombogen angeregt. Die Verff. haben geprüft, ob der chemische Bindungszustand der zugesetzten Elemente von Einfluß ist[3].

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 543—548 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Phys. Inst. Allg. Chem., Warszawa (Polen). — [2] Świętosławska, J., u. S. Held: Chem. analit. (Warszawa) **3**, 515, 531 (1958); vgl. diese Z. **172**, 39 (1960). — [3] Die Bestimmung von B und Li in Calcium ist bereits früher beschrieben worden: Skalska, S., u. S. Held: Chem. analit. (Warszawa) **1**, 294 (1956); **2**, 149 (1957); vgl. diese Z. **164**, 365 (1958); **171**, 299 (1959). H. Hartkamp

Zur Bestimmung von Zink in metallischem Cadmium trennen V. A. Cimmergakl und Z. A. Krasnova[1] das Zink mit einer Schmelze von Kalium- und Ammoniumacetat ab, wobei im wesentlichen nur das Zink in Lösung geht ($Zn + 2\,NH_4C_2H_3O_2 = Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2\,NH_3 + H_2$). Bei größeren Zn-Gehalten löst sich auch etwas Cd, das Zink muß dann aus der wäßrigen Lösung als Rhodanidkomplex extrahiert werden. Die Bestimmung erfolgt polarographisch. Es werden noch 0,0002% Zn bei einer Einwaage von 10 g erfaßt. — *Analysengang.* Ein Gemisch aus 3 g Kaliumacetat und 1 g Ammoniumacetat wird solange erhitzt, bis sein Schmelzpunkt über dem des zu untersuchenden Cadmiums liegt. Dazu gibt man die Einwaage von 1—20 g Cd und schüttelt die Schmelze etwa 10 min durch. Während der Extraktion gibt man noch 1 g Ammoniumacetat hinzu. Nach Abkühlung löst man unter Erwärmen in 2—3 ml Wasser und füllt in einen 10 ml-Meßkolben (bei höherem Zn-Gehalt entsprechend größer), in welchem sich 2 ml 10%ige Natronlauge, 5 g Natriumsulfit und 50 mg Gelatine befinden, füllt auf und polarographiert wie üblich. Wenn sich bei der Extraktion das Gewicht des Cadmiums um mehr als 5—6 mg verringert hat, muß die Extraktlösung (etwa 15—20 ml) mit 1 ml 1:1 verd. Schwefelsäure und 10 ml 25%iger Ammoniumrhodanidlösung versetzt und mit 20 ml Isoamylalkohol extrahiert werden. Man wiederholt die Extraktion mit 10 ml Isoamylalkohol und wäscht die vereinigten alkoholischen Auszüge 2—3mal mit 20 ml einer Waschlösung (250 ml 25%ige Ammoniumrhodanidlösung und 6 ml 1:1 verd. Schwefelsäure auf 1 l aufgefüllt). Das Zink zieht man aus der alkoholischen Lösung mit 10 ml einer Lösung aus, die im Liter 75 ml 20%igen Ammoniak und 75 ml 20%ige Ammoniumchloridlösung enthält. Man dampft auf 2—3 ml ein, versetzt mit 5 ml Grundlösung und füllt auf 10 ml auf. Die Grundlösung enthält im Liter 100 g Na_2SO_3, 50 g NH_4Cl, 200 ml 20%igen Ammoniak und 100 ml 0,2%ige Gelatinelösung. In dieser Lösung wird das Zn polarographisch bestimmt.

[1] Ukrain. chim. Ž. **24**, 646—649 (1958) [Ukrainisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. USSR. K. Hertzog

Zur Spektralphotometrischen Simultanbestimmung von Spuren Kobalt, Nickel und Kupfer (0,16—4 ppm) in Aluminium-, Aluminium-Silicium- und Eisen-Silicium-Legierungen verwenden W. D. Jacobs und J. H. Yoe[1] eine äthanolische, $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung von *Rubeanwasserstoffsäure (Dithiooxamid)*. Das Reagens bildet mit den Ionen der genannten Metalle schwerlösliche Verbindungen, deren Ausfällung mit Gummi arabicum als Schutzkolloid verhindert wird. Dabei resultieren

im Falle des *Nickels* (1 : 1 Komplex) tiefblaue Lösungen mit einem Absorptionsmaximum bei 640 mμ; *Kupfer* (1 : 1-Komplex) ergibt olivgrüne Lösungen mit einem Maximum bei λ — 385 mμ; *Kobalt* ergibt gelbe Lösungen (2 : 3-Komplex) mit einem breiten Absorptionsband in der Gegend von 370—440 mμ. Die an Lösungen des Kupferkomplexes gemessenen Extinktionen sind zwischen p_H 4 und p_H 11 konstant, beim Nickel erreicht die Absorption ihr Maximum bei p_H 9; die Extinktion des Kobaltkomplexes steigt mit dem p_H-Wert an und ist nur zwischen p_H 9 und 10 konstant. Bei diesem p_H (9,0 $\pm$ 0,3) folgen die an den Komplexlösungen gemessenen Extinktionen dem Beerschen Gesetz im Konzentrationsbereich von 0,16 4 ppm. Die nachstehende Tabelle gibt die Molarextinktionen der Kobalt-, Nickel- und Kupferkomplexe bei den zur Messung benutzten Wellenlängen 385, 440 und 640 mμ an. Aus den Tabellenwerten sind die zur Analyse von Zwei- und Dreistoffgemischen notwendigen Simultangleichungen zu berechnen.

Tabelle

	385 mμ	440 mμ	640 mμ
ε_{Co}	12 950	12 500	618
ε_{Ni}	4 360	3 920	8 930
ε_{Cu}	15 800	6 060	4 010

Die Nickelbestimmung wird durch Kobalt gestört, wenn das Verhältnis Ni/Co $<$ 7 ist. Palladium, Silber, Platin, Gold, Quecksilber und Blei reagieren mit Rubeanwasserstoff und stören deshalb. Cyanid, Tartrat und Citrat stören die Bestimmung von Ni und Co durch Komplexbildung. Bei p_H 9 fällbare Ionen (Fe^{III}, Al^{III}, Mn^{II} u. a.) stören und müssen abgetrennt oder maskiert werden. — *Arbeitsvorschrift.* Zu der von störenden Substanzen freien Probenlösung gibt man in einem 25 ml-Meßkolben 4 ml einer 0,1%igen Lösung von Gummi arabicum, 3 Tr. einer 0,1%igen Thymolphthaleinlösung und soviel Ammoniak und Salzsäure, daß der Indicator gerade entfärbt wird. Danach versetzt man mit 3 ml Reagenslösung, füllt zur Marke auf und mißt gegen eine Blindlösung, die 2 ml Reagenslösung enthält, bei den entsprechenden Wellenlängen. Die Extinktionswerte sind zeitlich konstant. Das Verfahren wurde an synthetischen Proben und Legierungen geprüft. Die Werte sind befriedigend. Für die optischen Messungen benutzen die Verff. die Beckman Spektralphotometer Modell DU und Modell DK-2.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 332—339 (1959). Univ. Charlottesville, Va. (USA). H. Hartkamp

Ein Verfahren zur Bestimmung von kleinen Cu-Beimengungen im Germaniummetall mittels Aktivierungsanalyse haben J. Gottfried und J. V. Jakovlev[1] in Anlehnung an die von I. P. Alimarin, J. V. Jakovlev und A. N. Žabin[2] beschriebenen Methoden ausgearbeitet. Die zu untersuchende Probe wird neben dem Cu-Standard im Kernreaktor mit einem intensiven Neutronenstrom bestrahlt und das Cu aus beiden bestrahlten Proben dann auf chemischem Wege von allen Beimengungen getrennt. Schließlich werden die Aktivitäten gemessen und aus der Beziehung $m_1 - m_0 \cdot A_1/A_0$ wird der Cu-Gehalt berechnet (m_1 = Menge Cu in der Probe, m_0 — Menge Cu im Standard, A_1 = Aktivität der zu untersuchenden Probe und A_0 = die Aktivität des Standards). Ein Cu-Gehalt von etwa $9 \cdot 10^{-7}$ % Cu kann zuverlässig in 1 g Probe erfaßt werden. Wie besondere Versuche gezeigt haben, beeinträchtigt der Zn-Gehalt des Germaniums die Cu-Bestimmung nicht. Einen gewissen Nachteil des Bestimmungsverfahrens stellt die Unumgänglichkeit der Bestrahlung der analysierten Proben mit einem intensiven Neutronenstrom dar, der nur im Kernreaktor erzeugt werden kann. — *Analysenverfahren.* In 2 Quarzschälchen kommen 1 g der zu untersuchenden Ge-Metallprobe bzw. 0,5 ml der

Cu-Standardlösung ($5 \cdot 10^{-8}$ g Cu/ml). Nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockne bestrahlt man beide Schälchen in einem Al-Block mit Al-Folie überdeckt in einem Kernreaktor 48 Std mit einem intensiven Neutronenstrom ($5 \cdot 10^{11}$ bis $2 \cdot 10^{13}$ n/cm² · sec). Die Abtrennung des Kupfers erfolgt im Wesentlichen so, daß man nach dem Lösen in Salz-Salpetersäure und Zugabe von je 20 mg As^{III} und Cu sowie je 10 mg Zn, Mo, Te, Sb, Ce als Träger wiederholt aus salzsaurer Lösung unter Zugabe von HBr destilliert, um Ge und As zu entfernen. Dann scheidet man mit SO_2 Tellur und nach Zugabe von $FeCl_3$ mit Ammoniak Sb und Seltene Erden ab. Aus 0,6 n salzsaurer Lösung erfolgt anschließend die Mo-Fällung mit α-Benzoinoxim, in dessen Filtrat durch Zugabe von Ammoniak der Cu-Komplex niedergeschlagen wird. Dieser wird abfiltriert, mit wenig Ammoniakwasser gewaschen und dann in konz. Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird wiederholt mit Salzsäure, abgeraucht, der trockene Rückstand wird in 0,3 n Salzsäure gelöst, zu dieser Lösung, werden 10 mg Zn als Träger zugegeben, worauf man in der Siedehitze mit H_2S sättigt. Der gebildete CuS-Niederschlag wird abzentrifugiert und in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird 3mal mit Salzsäure abgeraucht, dann genau neutralisiert, schließlich mit 2 Tr. Salzsäure wieder angesäuert. Man fällt nun im SO_2-Strom mit 2 ml der 0,1 N KSCN-Lösung, zentrifugiert den gebildeten CuSCN-Niederschlag, wäscht 3mal mit SO_2-gesättigtem Wasser, 1mal mit Äthanol und 2mal mit Äthyläther und trocknet bei 105° C zur Gewichtskonstanz. — Die bestrahlte Cu-Standardprobe wird analog behandelt. Alle Operationen mit den bestrahlten Proben müssen hinter einer Pb-Schutzwand ausgeführt werden. — Es folgt die Aktivitätsmessung der CuSCN-Niederschläge am Glockenzählrohr. Die Aktivität des Standards muß schließlich auf die gleiche Zeit umgerechnet werden, die bis zur CuSCN-Messung in der Probe vergangen ist.

[1] Chem. Průmysl **9**, 179—182 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forschungsinst. f. anorg. Chem., Ústí n. L. (ČSR) u. Inst. Geochem. u. anal. Chem. Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). — [2] Alimarin, I. P., J. V. Jakovlev u. A. N. Žabin: Die Verwendung von markierten Atomen in der analytischen Chemie, S. 58. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau 1955. M. Hřivnáč

Für die Bestimmung kleiner Wismutgehalte in Blei und in Bleimänteln von Kabeln trennen J. H. Thompson und B. W. Peters[1] das Wismut zusammen mit Kupfer quantitativ vom Blei durch Extraktion mit Diäthyldithiocarbaminat aus 4—6 n salzsaurer Lösung nach N. Strafford, P. F. Wyatt und F. G. Kershaw[2]. Antimon muß bei der Extraktion im fünfwertigen Zustand vorliegen, da es als Sb^{3+} extrahiert wird. Zugabe von Weinsäure begünstigt noch den Verbleib von Sb^{5+} in der wäßrigen Phase. Der gelbe Thioharnstoffkomplex des Wismuts wird bei 470 mμ photometriert; das mitextrahierte Kupfer stört hierbei nicht. Vor der Anfärbung mit Thioharnstoff wird die organische Substanz zerstört. Die Trübung der angefärbten Lösung durch ausgefallenen Schwefel konnten Verff. nicht durch Zugabe von Hydrazinsulfat unterbinden, wie dies E. B. Sandell[3] in seinem Lehrbuch empfiehlt. Verff. filtrieren kurz vor dem Photometrieren durch ein trockenes Filter (Whatmann Nr. 540). In Abweichung der Sandellschen Beobachtungen wird weiter festgestellt, daß das Beersche Gesetz nur bis 0,06% Bi gültig ist, darüber muß eine Eichkurve benutzt werden. Erprobt wurde der Bereich von 0,002 bis 0,06% Bi bei 5 g Einwaage. Bei höheren Gehalten verringert man die Einwaage. Bis 1,3% Sb, 0,8% Sn, 0,6% Cd, 0,1% Cu und je 0,01% Te, Ag, Zn und As stören nicht.

[1] Analyst **84**, 180—182 (1959). Post Office Engng. Dep., Fordrough Lane Birmingham (England). — [2] Analyst **70**, 232 (1945); **78**, 624 (1953); vgl. diese Z. **149**, 205 (1956). — [3] Sandell, F. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Edit. S. 217. Intersci. Publ. New York, London 1950. S. Eckhard

Zur Bestimmung von Gallium in Produkten der Blei- und Zinkfabrikation empfehlen T. T. MITJUREVA und A. T. NIŽNIK[1] das Verfahren von H. ONISHI und E. B. SANDELL[2], das auf der Extraktion des Galliums als Rhodamin B-Komplex aus 6 n salzsaurer Lösung beruht. Nach Feststellungen von MITJUREVA und NIŽNIK sind dabei Sulfat- und Chlor-Ionen sowie kleinere Zinkkonzentrationen ohne Einfluß. Die Ga-Extraktion wird schon in 1 n schwefelsaurer Lösung unvollständig. — *Analysengang.* 0,1 g der Probe löst man in Salpeter-Schwefelsäure und raucht anschließend die Schwefelsäure ab, oder schließt man mit Kaliumhydrogensulfat auf. Rückstand oder Schmelze löst man in heißem Wasser, filtriert wenn nötig, macht das Filtrat neutral und anschließend 6 n an Salzsäure und füllt im Meßkolben auf. Man nimmt 2 ml ab, versetzt mit 0,5 ml 10%iger $TiCl_3$-Lösung in 6 n Salzsäure und nach 1—2 min mit 0,2—0,5 ml 0,5%iger Rhodamin B-Lösung in 6 n Salzsäure. Dann extrahiert man 2mal mit je 2—3 ml Benzol/Äthergemisch (3:1), füllt die organische Lösung auf 10 ml auf, trocknet mit $CaCl_2$ und photometriert bei 565 mμ. Der Fehler beträgt gegenüber polarographischen Vergleichsbestimmungen maximal 5,5%.

[1] Ukrain. chim. Ž. **24**, 650—653 (1958) [Ukrainisch]. — [2] Anal. chim. Acta **13**, 159 (1955); vgl. diese Z. **151**, 377 (1956). K. HERTZOG

Die spektrographische Analyse von Wolfram-Metallpulver behandeln R. DYCK und T. J. VELEKER[1], eine Aufgabe, die wegen der erheblichen Schwierigkeiten bei der naßchemischen Analyse von Wolfram besondere Bedeutung hat. Die Verff. verwenden zur Analyse auf alle Elemente außer Kalium eine Mischung von 1,25 g fein pulverisiertem Wolfram mit 0,20 g eines Graphit-Nickelgemischs (15 Teile reinster Graphit auf 1 Teil spektralreines Nickelpulver). Für die Bestimmung von Kalium wird bei gleichen Mengenverhältnissen an Stelle des Graphit-Nickelgemischs eine Mischung von Graphit mit gleichen Teilen Lithiumsulfat verwendet. Das zu analysierende Pulver wird in die Bohrung einer Graphitelektrode eingefüllt und im Wechselstrombogen mit konisch zugespitzter Graphitgegenelektrode bei einem Elektrodenabstand von nur 1 mm angeregt. Versuche mit bewegter Platte zeigen, daß die Intensität der W-Linien durch die Bildung von Wolframcarbid, welches durch Debye-Scherrer-Aufnahmen nachgewiesen werden konnte, bei Anregung im Wechselstrombogen gedrückt wird, während dies im Gleichstrombogen nicht der Fall ist. Aus diesen Untersuchungen ergeben sich folgende Anregungsbedingungen: Wechselstrombogen mit einer Treibspannung von 2200 V und 7 A für die Elemente Fe, Al und Si, 5 A für Ca, Mg und K. Folgende Analysenlinienpaare wurden verwendet und Fehlerbreiten beobachtet: Al 3092,7/Ni 2805,1 für 0,0001—0,0025% $\pm$ 12,7%, Al 2575,1/Ni 2805,1 für 0,002—0,01 $\pm$ 6,4%, Fe 2483,0/Ni 2805,1 für 0,0001—0,005 $\pm$ 12,4%, Fe 2491,2/Ni 2805,1 für 0,002—0,02% $\pm$ 12,0%, Si 2506,9/Ni 2805,1 für 0,0002—0,02% $\pm$ 9,7%, Si 2435,2/Ni 2805,1 für 0,01—0,1% $\pm$ 8,4%, Ca 3933,7/Ni 3080,8 für 0,0001—0,005 $\pm$ 11,1%, Mg 2795,5/Ni 3080,8 für 0,0001—0,005% $\pm$ 17,9%, K 7664,9/Li 4972,0 für 0,003—0,1% $\pm$ 12,1%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 390—392 (1959). Sylvania Electric Products Inc., Towanda, Pa. (USA). J. VAN CALKER

Die Bestimmung von Niobium neben Wolfram gründen A. I. PONOMAREV und A. JA. ŠESKOLSKAJA[1] auf die Niobfällung mit Kupferron. Wolfram wird mit Oxal- oder Weinsäure komplex gebunden. — *Analysengang.* 1. *Analyse einer W-Si-Nb-Legierung.* Man versetzt 0,1 g Probe in einer Platinschale mit 2—3 ml Flußsäure, gibt dann vorsichtig Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung zu, dampft zur Trockne ein und schließt den Rückstand mit 2—3 g Kaliumpyrosulfat auf. Die Schmelze nimmt man mit 30—40 ml 4%iger Oxalsäurelösung (oder Ammoniumoxalatlösung oder 10%iger Weinsäurelösung) auf, erwärmt, verdünnt mit 30—40 ml

Wasser und erwärmt weiter bis zur vollständigen Lösung. Nach dem Verdünnen auf 150—200 ml gibt man 5 Tr. Salzsäure (D 1,19) zu und fällt das Niobium langsam unter Rühren mit 20—25 ml 3%iger wäßriger Kupferronlösung. Man filtriert unter Zusatz von wenig Filterschleim, wäscht 6—8mal mit kaltem Wasser, das im Liter 20 ml 3%ige Kupferronlösung und 1 ml Salzsäure enthält, verascht und glüht bei 500—600° C. Man schließt dann mit 1—2 g Kaliumpyrosulfat auf, bringt mit 20—30 ml 4%iger Oxalsäure in Lösung und fällt wie oben um. Den Niederschlag glüht man 15—20 min bei 1000° C und wägt als Nb_2O_5. In den Filtraten kann nach Zerstörung von Oxalsäure und Kupferron das Wolfram wie üblich bestimmt werden. Die Vollständigkeit der Fällung wurde mit dem radioaktiven Isotop ^{185}W geprüft. — *Bestimmung von Nb in Wolframstählen.* Das Nb wird zunächst von anderen, mit Kupferron fällbaren Metallen durch Fällung mit Tannin abgetrennt[2]. Man löst 1—2 g des Stahls in 20—25 ml 1 : 1 verd. Salzsäure in der Hitze, gibt dann 5 ml Salpetersäure (D 1,40) zu und dampft fast bis zur Trockne ein. Den Rückstand versetzt man mit 30 ml 1 : 2 verd. Salzsäure, verjagt die Stickoxyde unter Ersatz des verdampfenden Wassers, verdünnt dann weiter auf 180—190 ml, gibt 1—2 g NH_4Cl sowie 0,1—0,2 g Ascorbinsäure dazu und fällt in der Siedehitze tropfenweise mit 10 ml frisch hergestellter 1%iger wäßriger Tanninlösung. Man hält 2—3 Std im Sieden, gibt Filterschleim dazu, filtriert am anderen Tage ab und wäscht 6—8mal mit 4%iger Salzsäure. Den Niederschlag verglüht man bei 500—600° C, befeuchtet den Rückstand mit Wasser, versetzt mit 2—3 ml 1 : 1 verd. Schwefelsäure und der gleichen Menge Flußsäure, erwärmt zuerst langsam bis zur Lösung und raucht dann bis zum Auftreten weißer Nebel ab. Nach 10minütigem Abrauchen der Schwefelsäure setzt man 1—2 ml Wasser zu und raucht weiter ab, bis noch etwa 2—3 Tr. Schwefelsäure übrig sind (nicht bis zur Trockne!). Man bringt dann mit 10 ml 1 : 10 verd. Salzsäure in Lösung, gibt 0,05—0,1 g Ascorbinsäure dazu, verdünnt auf 80—90 ml und fällt dann Nb wie oben nochmals mit Tanninlösung um. Man schließt dann mit 1—2 g Kaliumpyrosulfat auf, nimmt mit Oxalsäure auf und verfährt weiter wie unter 1. beschrieben. Die Methode ist schnell und genau und versagt auch bei Gegenwart größerer Wolframmengen nicht.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 67—70 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Metallurg. Bajkov-Inst. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. — [2] Ponomarev, A. I., und A. Ja. Šeskolskaja: Ž. anal. Chim. **12**, 355 (1957), vgl. diese Z. **161**, 303 (1958).

H. Nieswand

Die Verwendung von Natriumalizarinsulfonat zur spektralphotometrischen Bestimmung von Titan dehnen H. Gotô und K. Hirokawa[1] auf die Bestimmung in *Chrom, Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferromolybdän* und *Ferrovanadin* aus. Das früher für Eisen und Stahl beschriebene Verfahren[2] wird durch Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadium gestört; diese Elemente haben im Wellenlängengebiet um 760 mμ eine beträchtliche Eigenabsorption und müssen daher entfernt werden. Da die photometrische Bestimmung des Titans mit Alizarinsulfonat durch Eisen nicht gestört wird, fällen Verff. das Titan zusammen mit Eisen als Hydroxyd und trennen so von den Störelementen. Bei der Untersuchung von Chrommetall und Ferrochrom wird das Chrom(III)-salz mit Silbernitrat und Ammoniumperoxydisulfat zu Chromat oxydiert und dann werden Eisen und Titan mit Ammoniak gefällt. In Ferrowolfram und Ferromolybdän wird die Fällung mit NaOH, in Ferrovanadin mit NaOH + Na_2O_2 durchgeführt. Der Niederschlag wird jeweils in Salzsäure gelöst und in der Lösung das Titan nach der Alizarinsulfonatmethode bestimmt.

Nach dem für die Analyse von Titan in Eisen und Stahl früher beschriebenen Verfahren[2] können, wie H. Gotô u. K. Hirokawa[3] weiter mitteilen, *kleine Gehalte an Titan (0,002—0,2%) in Mangan, Ferromangan, Silicium, Ferrosilicium und Silicomangan* bestimmt werden. Für die Bestimmung von Titan (0,002—0,2%) in

Manganmetall und Ferromangan eignet sich das unveränderte Verfahren ohne Abtrennung von Mangan und Eisen. Bei der Titanbestimmung in metallischem Silicium, Ferrosilicium und Silicomangan muß das Silicium vorher mit Flußsäure entfernt werden.

[1] Sci. Resp. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 367—374 (1958). Res. Inst. Iron, Steel other Metals (Japan). — [2] Gotô, H., Y. Kakita u. K. Hirokawa: Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **10**, 356 (1958); vgl. diese Z. **171**, 288 (1959). [3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 361—366 (1958). Res. Inst. Iron, Steel other Metals (Japan). S. Eckhard

Eisen, Stahl. *Für die Bestimmung von Magnesium in Gußeisen* hat A. C. Ottolini[1] drei verschiedene Arten von Lösungsspektralanalysen auf ihre Eignung untersucht, das Aufbringen der Lösung auf vorerhitzte Spektralkohlen, die Benutzung rotierender, in die Lösung eintauchender Kohleelektroden und die „porous cup"-Methode, bei der die Analysenlösung in einen Kohlebecher mit dünnem Boden eingefüllt wird und langsam durch den Boden sickert. Der Analysenfunken geht dabei zwischen der Gegenelektrode und der Unterseite des Kohlebechers über. Verf. gibt dieser, von C. Feldman[2] entwickelten Methode wegen ihrer einfachen Handhabung den Vorzug. Untersucht wird eine salzsaure Probelösung. Verwendet wird ein großer Littrowspektrograph mit 5,6 Å/mm Dispersion bei 3000 Å, NSL-Spec Power-Anregungsgerät mit den Daten 0,0025 μF, nur Restinduktivität und -Widerstand, 10 Entladungen je Halbwelle. Als Analysenlinien dienen: Mg 2852,13 und Fe 2851,80 Å. Eintrittsspalt 0,01 mm. Empfohlene Emulsion: Kodak Spectrum analysis Nr. 1. Zeitbedarf für Einzelbestimmung 40, für 12 Doppelbestimmungen 144 min. Relative Standardabweichung 1,83% bei einem Gehalt von 0,075% Mg. Erprobter Bereich 0,01—0,16% Mg.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 447—449 (1959). General Motors Corp., Detroit, Mich. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 1041 (1949); vgl. diese Z. **132**, 357 (1951).
S. Eckhard

Zur colorimetrischen Bestimmung von Magnesium in Roheisen in Form der gefärbten Adsorptionsverbindungen von Magnesiumhydroxyd mit Titangelb oder Magneson-2 (p-Nitrobenzol-azo-α-naphthol) verfährt man nach A. K. Babko und N. V. Lutochina[1] folgendermaßen: 1 g Roheisen wird in 30 ml HNO_3 (1:1) gelöst, auf ein kleines Volumen eingedampft und Graphit und Kieselsäure werden abfiltriert. Das Filtrat wird mit Ammoniumhydroxyd neutralisiert bis zum Beginn der Fällung von Eisenhydroxyd, der Niederschlag durch Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 gelöst und die Lösung auf 100 ml verdünnt. Ein aliquoter Teil der Lösung (10 oder 20 ml) wird in einem Scheidetrichter mit 15—20 ml einer gesätt. Lösung von Nitroso-β-Naphthol in Aceton (7,7%ige Lösung) versetzt. Das Fenitrosonaphtholat wird erst mit 5 ml, dann 2mal mit je 3 ml Chloroform extrahiert. Die wäßrige Phase wird zur Bestimmung von Mg genommen. *1. Bestimmung mit Titangelb.* 100 ml der endgültigen Lösung zum Colorimetrieren sollen 1 ml einer 0,1%igen Lösung von Titangelb bei 0,05—0,6 mg Mg (als Sulfat) enthalten. Nach Verdünnen der Lösung auf 80 ml werden der Stabilisator (Gelatine oder Stärke) und 10 ml 2 n Natronlauge zugesetzt. Die Farbmessung erfolgt bei 500—540 mμ. *2. Bestimmung mit Magneson-2.* 100 ml der endgültigen Lösung enthalten 2 ml einer 0,01%igen Lösung von Magneson-2 (in 2 n Natronlauge) bei einem Gehalt von 0,05—0,6 mg Mg. Die Lösung wird weiter wie unter 1 beschrieben behandelt. Die mittlere Abweichung vom Sollwert beträgt $\pm 11\%$, bei Anwesenheit von 10—200fachen Mengen Ca $\pm 21\%$.

[1] Ukrain. chim. J. **25**, 226—229 (1959) [Russisch]. Ševčenko-Inst. Kiev (UdSSR).
Lydia Killer

Für die Bestimmung von Kupfer in hochlegierten Stählen mit bedeutenden Nickel- und Kobaltgehalten extrahieren C. R. Elliot, P. F. Preston und J. H. Thompson[1] das Kupfer als Dithizonat mit Tetrachlorkohlenstoff und photometrieren dann den mit *Biscyclohexanon-oxalylhydrazon* gebildeten blauen Kupferkomplex. Die auf der Verwendung dieses Farbreagenses beruhenden Verfahren[2] können nur auf niedrig legierte Stähle angewendet werden. Bei hochlegierten Stählen, vor allem Dauermagnetlegierungen, beobachtet man eine zeitabhängige Farbabschwächung der angefärbten Lösung. Dies ist eine Folge von Nickel- und insbesondere Kobaltgehalten. Für geringe Genauigkeiten genügt es, alsbald nach der Farbentwicklung zu photometrieren. Für hohe Genauigkeitsforderungen wird die vorhergehende Extraktion mit Dithizon vorgeschlagen. Eisen, Kobalt und Nickel werden, wie Verff. nachweisen, praktisch nicht mit dem Kupferdithizonat extrahiert (zwischen 10^{-6} und 10^{-5} %) und stören daher die Endbestimmung des Kupfers mit Biscyclohexanon-oxalylhydrazonon nicht mehr.

[1] Analyst **84**, 237—239 (1959). Post Office Engng. Dep., Fordrough Lane, Birmingham (England). — [2] Haywood, L. J. A., u. P. Sutcliffe: Analyst **81**, 651 (1956); vgl. diese Z. **157**, 125 (1957); Wetlesen, C. U.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 268 (1957); vgl. diese Z. **160**, 69 (1958). S. Eckhard

Nickel in Gold-Nickel-Legierungen bestimmen D. H. Wilkins und L. E. Hibbs[1] komplexometrisch nach Abtrennung des Goldes aus salzsaurer Lösung mit Hilfe des basischen Ionenaustauscherharzes Dowex 1-X8 nach Kraus und Mitarb.[2]. Verff. haben an synthetischen Nickel-Goldmischungen festgestellt, daß Gold von diesem Austauscher so gut zurückgehalten wird, daß sich ein Auswaschen der Säule zwischen den einzelnen Analysen solange erübrigt, wie noch einige Zentimeter über dem Boden der Säule nicht die orange Färbung des adsorbierten Goldchlorokomplexes zeigen. Die Bestimmung des Nickels mit ÄDTA erfolgt nach dem Verfahren von H. Flaschka und H. Abdine[3] durch Versetzen mit einem ÄDTA-Überschuß und Rücktitration mit Kupferlösung. Nach der angegebenen Methode wird die Sulfidfällung zur Abtrennung des Goldes vermieden, die sonst notwendig wäre, da das zur Fällung von Nickel verwendete Dioxim Gold zu Metall reduziert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 273—274 (1959). General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y. (USA). — [2] Kraus, K. A., u. F. Nelson: J. Amer. chem. Soc. **76**, 984 (1954); Kraus, K. A., u. G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 657; vgl. diese Z. **148**, 212 (1955/56). S. Eckhard

Zur Bestimmung von geringen Mengen Natrium in Kaliumsalzen trennt J. Angot[1] zunächst durch Ionenaustauschchromatographie und ermittelt dann das Natrium im salzsauren Eluat flammenphotometrisch. 0,001 % Na lassen sich mit einer Genauigkeit von 10 % bestimmen. — *Ausführung.* Man bringt den Austauscher Amberlite IR 120 (35 60 mesh) mit 5 %iger NaCl-Lösung und 4 n Salzsäure in die H-Form, füllt ihn in das Rohr und wäscht bis das ablaufende Wasser neutral reagiert. Dann läßt man die Probelösung (mindestens 50 ml mit etwa 200 mg KCl) mit einer Geschwindigkeit von 1—2 ml/cm²/min hindurchfließen und wäscht 3—4 mal mit Wasser. Anschließend wird mit 0,5 n Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/cm²/min eluiert. In den Eluaten von je 10 ml wird das Natrium flammenphotometrisch mit Luft-Propan- oder Luft-Butan-Flamme bestimmt. — Zur Regeneration des Harzes wird die Säule mit 100 ml 4 n Salzsäure (3 ml/cm²/min) und anschließend mit Wasser gewaschen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 346—356 Soc. d'Études Chim. pour l'Ind. et l'Agric., Argenteuil, Seine-et-Oise (Frankreich). G. Denk

Mit der flammenphotometrischen Bestimmung von Strontium in silicatischen Aluminiummineralien befassen sich J. Debras und I. A. Voinowitch[1]. Sie haben zunächst versucht, die von ihnen früher[2] ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Alkalien auf Ca, Sr und Mg auszudehnen, geben aber für Calcium und Magnesium der komplexometrischen Bestimmung wegen der größeren Genauigkeit den Vorzug und beschränken sich darauf, die flammenphotometrischen Bedingungen für Strontium zu untersuchen. Aluminium, Titan und Eisen müssen unter allen Umständen aus der zu versprühenden Lösung abgetrennt sein, da diese Elemente praktisch jede Strontiumemission unterdrücken. Eine allerdings nur mäßige Depression rufen Na, K und Li hervor. Ca und Mg erhöht die Strontiumemission. Durch Untersuchung zahlreicher, verschieden zusammengesetzter Testlösungen wird festgestellt, daß der Einfluß dieser Störionen nicht additiv ist. Zur Erzielung bester Analysenergebnisse müssen entweder Eichproben ganz ähnlicher Zusammensetzung wie die Analysensubstanz verwandt oder auch die Elemente Na, K, Li, Ca und Mg abgetrennt werden. Das Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure hat eine günstige Pufferwirkung auf die verschiedenen Störeinflüsse und erhöht die Empfindlichkeit der Bestimmung. Verwendete Analysenlinie: Sr 4607 Å.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 303—312 (1958). Centre Études Rech. Ceramique, Paris (Frankreich). — [2] Voinowitch, I. A., u. J. Debras: Bull. Soc. franç. Céram. Nr. 38 (1958). S. Eckhard

Bestimmung des Verhältnisses von Thorium zu Uran in Mineralien und Erzen mittels dickschichtiger photographischer Platten. Nach Messungen von G. Tleubergenova[1] betrug die mittlere Weglänge von α-Teilchen in der verwandten photographischen Emulsion für RaC' 38,5 μ und für ThC' 47,3 μ. Auf Grund des Unterschiedes von 9 μ war es möglich, mit genügender Genauigkeit die Zahl der α-Teilchen und daraus das Verhältnis von Thorium zu Uran in der Probe zu bestimmen. Zur Berechnung des Konzentrationsverhältnisses C_{Th}/C_U diente der Ausdruck $C_{Th}/C_U = 3{,}3/(n_2/n_1 - 0{,}8)$, wo n_1 die Zahl der von ThC' und n_2 die Zahl der von RaC' ausgestoßenen α-Teilchen ist. Zur Bestimmung der Weglänge der Teilchen wurden von dem zu untersuchenden Mineral ein Dünnschliff von 30—40 μ sowie eine auf einem Objektträger aufgetragene Staubschicht von 0,5 bis 1 μ (0,5 mg/cm^2) aus demselben Probestück angefertigt. Die Staubschicht wurde durch Zerreiben des Minerals mit einem flüchtigen organischen Lösungsmittel (z. B. Chloroform oder Äthanol) und Auftragen der Suspension auf einen Objektträger erhalten. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Gewicht des Staubes pro Flächeneinheit bestimmt und mittels dieser Schicht das Minimum der Absorption der α-Teilchen im radioaktiven Material selbst ermittelt. Die auf die beschriebene Weise angefertigten Schichten wurden auf die photographische Schicht gelegt, welche darauf wie üblich entwickelt und unter dem Mikroskop untersucht wurde (Vergrößerung 900mal). Die maximale Weglänge der α-Teilchen von RaC' betrug 40,3 μ. Die Bestrahlungszeit schwankte je nach der Radioaktivität des untersuchten Minerales zwischen 35 min und 6 Std und wurde so gewählt, daß die Anzahl der Spuren der α-Teilchen im Blickfeld des Mikroskopes 30—40 nicht überstieg. Bestimmungen an 25 radioaktiven Mineralen mittels der beschriebenen Methode im Vergleich zu chemischen und radiochemischen Analysenmethoden ergaben bei $C_{Th}/C_U < 3$ einen Fehler von 10—15%. Die maximale relative Abweichung bei $C_{Th}/C_U > 10$ war nicht größer als 20%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 211—216 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Physik.-chem. Inst. Akad. Wiss. Kazach SSR, Alma-Ata. Lydia Killer

Zur Bestimmung von Uran in den Abfällen nach der Aufarbeitung uranhaltiger Erze haben Z. Radwan und B. Strzyżewska[1] ein direktes spektrographisches Verfahren als Erweiterung der früheren Arbeiten[2,3] entworfen. Die Proben des zu

untersuchenden Materials, das etwa 0,01—0,1% U neben SiO_2, Al, Ti, Fe, Ca und Mg enthält, werden in Mengen von 5 mg mit 10 mg Graphitpulver als spektrographischem Puffer gemischt und dann in einem 220 V/10 Amp.-Wechselstrombogen zwischen kaminförmigen[4] Elektroden (die obere aus Kohle, die untere aus Graphit) vollständig verdampft. Als analytische Linie dient die Linie U 4241,67 Å, als Vergleichslinie des inneren Standards die Linie 4241,20 Å (C-Molekülspektrum + schwache Zr-Linie), die im Spektrum der verarbeiteten uranhaltigen Erze immer vorhanden ist. Die Auswertung erfolgt graphisch, indem das Verhältnis W_{St}/W_U gegen die Urankonzentration C im System der linearen oder logarithmischen Koordinaten aufgetragen wird [W_{St} und W_U sind die gemessenen Galvanometerausschläge für die Linien des inneren Standards (W_{St}) und des Urans (W_U)]. Die nach der Methode der 3 Standarde gewonnene Eichkurve wird zur Ermittlung des U-Gehalts benutzt; mit Hilfe dieser Kurve erhaltene Resultate für Uran weisen im erwähnten Konzentrationsbereich (0,01—0,1% U) eine Standardabweichung von $\pm$ 7% auf.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 737—744 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] Morozova, N. G.: Ž. anal. Chim. **12**, 185 (1957); vgl. diese Z. **161**, 311 (1958). — [3] Strasheim, A.: Spectrochim. Acta **4**, 200 (1950); vgl. diese Z. **136**, 203 (1952). — [4] Rusanov, A. K.: Spektralanalyse von Erzen und Mineralen, Warszawa, 1954. M. Hřivnáč

Zur spektrographischen Bestimmung von Verunreinigungen im U_3O_8 haben J. Czakow, L. Pszonicki und Z. Walewska[1] das Verfahren der *Carrier-Destillation* der zu untersuchenden Probe im elektrischen Gleichstrombogen in Gegenwart von AgCl als Trägersubstanz (Carrier)[2] modifiziert. — *Ausführung.* Metallisches Uran oder Uransalze werden zunächst durch 3stündige Erwärmung auf 800° C in einem elektrischen Ofen in U_3O_8 übergeführt. Dann verreibt man die Probe gut mit etwa 4 Gew.-% AgCl als Trägersubstanz, bringt 50 mg des Gemisches in die Höhlung der unteren Graphitelektrode (Anode; Tiefe der Bohrung 8 mm) und legt bei einem Abstand von 4 mm von der oberen spitzigen Graphitelektrode einen Gleichstrombogen (Intensität 6 Amp.) an. Vor der Beschickung der Elektrode mit der untersuchten Probe werden die leeren Elektroden durch 10 sec Vorbrennen des Bogens von Oberflächenverunreinigungen befreit. Das Spektrum der untersuchten Probe wird durch eine 0,015 mm-Spalte eines Quarzspektrographs von mittlerer Dispersionsfähigkeit aufgenommen. Unter den erwähnten Verbrennungsbedingungen werden aus der Probe die flüchtigen Verunreinigungen abdestilliert, deren Spektren man auch unmittelbar aufnimmt; das nicht flüchtige U_3O_8 bleibt am Boden des Kraters der unteren Elektrode. Auf die geschilderte Art können unter anderen As, Cd, Fe, Mn, Mo, P, Pb, Ni, V, Zn, Cu, Si, Cr und Sn in Mengen von 1—5 μg/g nachgewiesen werden. — Zur semiquantitativen Bestimmung werden Spektren von zweckmäßig vorbereiteten Standardgemischen mit Zugabe der kontaminierenden Substanzen aufgenommen. — Beim gesamten Gehalt der Verunreinigungen von maximal 2% in der ursprünglichen Uranprobe und bei den nicht über 0,5% reichenden Mengen der einzelnen Beimengungen gibt die Methode für die Zwecke der üblichen Produktionskontrolle hinreichend zuverlässige Resultate. Größere Streuungen der Analysenwerte werden besonders bei den Elementen beobachtet, die auch in den benutzten Graphitelektroden vorhanden sind. Die Methode ist rasch, einfach und vor allem zur qualitativen Untersuchung von Uranmetallproben geeignet.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 753—760 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Institut für Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] Scribner, B. F., u. H. R. Mullin: J. Research Nat. Bur. Standards **37**, 379 (1946); vgl. diese Z. **137**, 32 (1952/53). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung von kleinen Bleimengen in Gesteinen hat Z. A. Baskova[1] folgende Anreicherungsverfahren vergleichend untersucht. 1. Die Extraktion von Bleidithizonat mit Chloroform oder CCl_4 aus ammoniakalischer, nitrathaltiger Lösung nach Aufschluß mit Fluß- und Salpetersäure oder Perchlorsäure. 2. Mitfällung mit Quecksilber- oder Zinksulfid. 3. Mitfällung mit $BaSO_4$ und anschließende Extraktion von Bleidithizonat mit organischen Lösungsmitteln. 4. Extraktion von Bleidiäthyldithiocarbaminat mit einem Gemisch aus Pentanol und Toluol. 5. Erhitzen der Probe mit Kohlenstoff im Vakuum oder N_2-Strom und Destillation des Bleis. Das auf die eine oder andere Art isolierte Blei wird polarographisch oder photometrisch mit Dithizon bestimmt. Die Vollständigkeit der Fällungen und Anreicherungen wird radiochemisch mit ^{210}Pb (Ra D) kontrolliert. Dazu wird folgendes festgestellt: 1. Bei der Extraktion als Bleidithizonat werden im Mittel nur etwa 91% des Bleis erfaßt. Im Vergleich zu den Mitfällungsmethoden erfordert die Extraktion weniger Zeitaufwand. 2. Mit HgS werden nur 60—70%, mit ZnS 80—90% des Gesamtbleis mitgefällt. Zu der unbequemen Durchführung kommt noch die Verunreinigung des Konzentratniederschlages durch andere Elemente und Hydrolyseprodukte. 3. Bei der Mitfällung mit $BaSO_4$ oder anderen Erdalkalisulfaten und anschließenden Extraktion werden nur etwa 76% des Gesamtbleigehalts erfaßt. Die Methode ist außerdem nicht einfach durchzuführen. 4. Die Extraktion des Bleidiäthyldithiocarbaminats und Reextraktion mit verd. Salzsäure kann zur Trennung des Pb von allen Elementen dienen, die die photometrische Bestimmung mit Dithizon stören, teilweise auch von Bi und Tl. Durchschnittlich werden 97% des Gesamtbleis erfaßt. 5. Die Destillation des Bleis aus Einwaagen von 2—10 g ist für eine schnelle Bleiabtrennung gut geeignet. 80—100% des Bleis werden bestimmt. Allerdings ist eine komplizierte Apparatur erforderlich. Die photometrische Bestimmung von Pb mit Dithizon ist genügend genau und empfindlich. Die einzige Unzulänglichkeit ist die Verwendung von KCN. Gleich gut geeignet und schneller ist die polarographische Bleibestimmung aus Einwaagen von 1—2 g.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 75—80 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Geolog. Wiss. Forsch.-Inst., Leningrad (UdSSR). H. Nieswand

Die Bestimmung von Eisen(II) und Eisen(III) in Gesteinen beschreibt J. P. Trusov[1]. Nach dem Lösen werden Fe^{2+} mit Permanganat und Fe^{3+} mit Quecksilber(I)-nitratlösung titriert. Ungelöst gebliebener Pyrit wird aufgeschlossen und das Eisen mit Quecksilber(I)-nitratlösung titriert. — *Arbeitsweise.* 1 g (oder 0,5 g) des zerkleinerten Gesteins löst man im CO_2-Strom in einem Gemisch aus etwa 20 ml 1:2 verd. Schwefelsäure und etwa 10 ml Flußsäure in einer Platinapparatur. Nach Abkühlung versetzt man mit etwa 80 ml gesätt. Borsäurelösung (um das Fluorion zu binden) und titriert Fe^{2+} mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Nach der Titration filtriert man vom ungelöst gebliebenen Pyrit ab und wäscht 4—6mal mit Wasser gegen Ammoniumrhodanid eisenfrei. Zum Filtrat gibt man etwa 15 ml 25%iger Ammoniumrhodanidlösung und bestimmt das Gesamteisen durch Titration mit 0,1 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung. Das Filter mit dem Pyrit wird verascht, bei 800° C im Platin- oder Quarztiegel geglüht und das gebildete Eisenoxyd mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze löst man unter Erwärmen in 1:20 verd. Schwefelsäure. In der klaren Lösung bestimmt man das Eisen durch Titration mit Quecksilber(I)-nitratlösung. Die Abweichung zwischen mehreren Parallelbestimmungen beträgt einige Hundertstel Prozent abs. Man kann so noch einige Zehntel Prozent Eisen in Gesteinen bestimmen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 139—140 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. K. Hertzog

Versuche über die Verwendung der Papierelektrophorese (Papierelektrochromatographie) zur qualitativen und quantitativen Bestimmung einiger Mikrokomponenten des Bodens haben T. Pompowski und K. Grzędzicki[1] ausgeführt. Der verwendete Apparat ist bereits von J. Kowalczyk[2] beschrieben worden. — *Ausführung. Bestimmung von Na und K in Böden.* Man kocht 20 g der zu untersuchenden Bodenprobe mit 100 ml Wasser 20 min lang gelinde, füllt dann im 500 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und bringt von der entstandenen Lösung etwa 0,01—0,05 ml als Probe neben Standardlösungen (durch Zusammenmischen von 0,215 m KCl- und 0,41 m NaCl-Maßlösungen bereitet) auf das mit wäßriger 0,265 m $(NH_4)_2CO_3$-Lösung angefeuchtete Whatman-Papier Nr. 4 (28 × 46,5 cm) auf. Bei Anwendung eines Stromes von 220 V und 30—40 mA wird die Elektrochromatographie etwa 60 min lang durchgeführt. Man trocknet anschließend 30 min bei 110° C, um das Ammoniumcarbonat zu zersetzen, und entwickelt die Flecken der zwei voneinander getrennten Kationen mittels Bromthymolblaulösung; die quantitative Bestimmung wird nach dem Ausschneiden der scharfbegrenzten Flecken und deren Eluierung mit Wasser flammenphotometrisch oder maßanalytisch (mit 0,01 n Salzsäure) durchgeführt. Die Resultate weisen beim K:Na-Verhältnis von 1:1 für die beiden Elemente etwa ± 2 bis 6% relativen Fehler auf, der beim größeren K- bzw. Na-Überschuß bis ± 16% steigt. — *Bestimmung von Mn, Fe und Cu in Böden.* Etwa 2 g der fein gepulverten Bodenprobe werden im Pt-Tiegel mit 10 g Na_2CO_3 verschmolzen. Aus der Lösung der Schmelze wird die Kieselsäure wie üblich abgeschieden, das Filtrat wird im 50 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung bringt man etwa 0,01—0,05 ml auf das mit 0,1 m Oxalsäurelösung angefeuchtete Whatman-Papier Nr. 3 und führt die Elektrophorese bei 250—330 V und 50—100 mA 30—200 min lang aus. Bei sehr kleinen Metallgehalten bringt man wiederholt Probelösung auf den Startpunkt auf und trocknet vor jeder neuen Zugabe. Die Entwicklung der ausgetrockneten Elektrochromatogramme geschieht durch Besprühen der anodischen Hälfte des Papiers (Fe, Cu) mit Na_2S-Lösung und der kathodischen Hälfte (Mn) mit NaOBr-Lösung. Nach dem Austrocknen werden die betreffenden Flecken sorgfältig ausgeschnitten, die einzelnen Kationen werden aus ihnen eluiert und in den erhaltenen Lösungen dann colorimetrisch bestimmt. Nur die Fe-Trennung verläuft quantitativ (relativer Fehler der Bestimmung etwa ± 5%), während bei Mn und Cu relative Fehler von ± 10% bzw. ± 20% auftreten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 641—646 (1958). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Polytechnik, Gdańsk (Polen). — [2] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 273 (1957); vgl. diese Z. **172**, 44 (1960). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung von elementarem Schwefel in Gesteinen und Produkten, welche Oxyde, Sulfate, Sulfite und andere Salze schwefelhaltiger Säuren enthalten, empfiehlt V. P. Gladyšev[1] die Verwendung von *Tetrachlorkohlenstoff* als Extraktionsmittel an Stelle des üblichen Schwefelkohlenstoffs. Elementares Selen und Tellur können bis zu 0,5% vorhanden sein. Es können 0,1—10% S bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Man wägt bei S-Gehalten unter 0,1% 2—5 g, bei S-Gehalten über 0,1% 0,5—2 g der Probe ein. Die Vorbehandlung erfolgt wie bei der Extraktion mit CS_2. Bei niedrigen Schwefelgehalten extrahiert man dann 1—1,5 Std im Soxhlet-Apparat, destilliert den Tetrachlorkohlenstoff ab, erhitzt zum Schluß auf dem Sandbad auf 75—80° C und wägt den Schwefel. Bei Schwefelgehalten über 0,1—0,2% erhitzt man einfach die Probe mit 50 ml CCl_4 im Kolben mit aufgesetztem Luftkühler 1 Std auf dem Sandbad auf 50—60° C. Danach filtriert man die heiße Lösung im Heißwassertrichter bei 45—50° C. Den Rückstand versetzt man mit 10 ml frischem CCl_4, erhitzt 5—10 min auf 50—60° C, filtriert,

wäscht 2mal mit je 3—5 ml CCl_4 nach, verdampft den Tetrachlorkohlenstoff und wägt. Die Methode eignet sich nicht für bitumenhaltiges Material; hierfür wird die Sulfitmethode empfohlen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 91—93 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kasachische Staatl. Univ. Alma-Ata (UdSSR). K. Hertzog

Gasblasen in Spiegelglas untersuchen J. C. Neerman und F. R. Bryan[1] massenspektrometrisch mit einer Genauigkeit von 1—2% bei Gasblasen mit 1 μl und 10% mit 0,05 μl Gas. Die Nachweisgrenze einzelner Komponenten schwankt zwischen 0,01 μl für N_2 und 0,001 μl für SO_2, CO_2 und *Argon* und ist festgelegt durch das Untergrundspektrum der Restgase. Wegen der großen Unterschiede in der Gaszusammensetzung (SO_2 0—98%, N_2 0—82%, CO_2 2—70%) muß jede Gasblase einzeln untersucht werden. Die Massenspektren, von der Masse 2 und 12 bis 130 mit einem CEC 21—103 Spektrometer aufgenommen, ergeben 5 Komponenten: CO_2, N_2, SO_2, O_2, Argon. Während O_2 — obwohl nur ungenau — bestimmt werden kann, ist es wegen Interferenz und Adsorption nicht möglich, CO und H_2O mit Sicherheit nachzuweisen. In 2 Tabellen werden Analysenergebnisse einiger typischer Gasblasen in Spiegelglas und der Einfluß der Restgase auf die Nachweisgrenze mitgeteilt. Die Konstruktion des Gasblasensammlers veranschaulichen detaillierte Zeichnungen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 532—535 (1959). Ford Motor Co., Dearborn, Mich. (USA). F. Aulinger

Zur raschen, qualitativen Identifizierung von Anstrichpigmenten messen R. T. Harkins, J. T. Harris und O. D. Shreve[1] die Infrarotspektren (2—15 μ) der Pigmente, die zuvor durch Zentrifugieren (40000 U/min), Waschen mit Aceton-Toluol und 1 Std Trocknen bei 110° C von den übrigen Bestandteilen der Anstrichfarbe abgetrennt werden. Die Unterscheidung zwischen anorganischen und organischen Pigmenten ist im allgemeinen sofort an Hand des allgemeinen Charakters der Spektren zu treffen. Zur Identifizierung einzelner Pigmente muß man zum Vergleich die Spektren der reinen Substanzen heranziehen. Die in Nujol-Aufschwemmung gemessenen Spektren (Perkin-Elmer-Modell 21) von TiO_2, $CaSO_4 \cdot x H_2O$, amorphem und kristallinem SiO_2, $MgSiO_3$, wasserhaltigem Aluminiumsilicat, mineralischem und gefälltem $BaSO_4$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, basischem Bleicarbonat, $SrCrO_4$, basischem Bleichromat, $PbCrO_4$, $ZnCrO_4 \cdot x H_2O$, basischem Zinkchromat, $MnNH_4PO_4$, Sb_2O_3, Siena, $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$ und einigen organischen Pigmenten sind im Original abgebildet. Die als Pigmente verwendeten wasserfreien Oxyde von Eisen, Mangan, Zink und Blei sowie Cadmiumsulfid und -selenid lassen sich nicht nachweisen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 541—545 (1959). E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc. Philadelphia, Pa. (USA). H. Hartkamp

Die photometrische Bestimmung geringer Magnesiummengen in pflanzlichen Substanzen beschreibt H. Munk[1]. Als Reagens dient *Titangelb*, wobei die bisher bekannten Arbeitsvorschriften und der Einfluß von Fremdionen kritisch geprüft werden. Die Färbung wird mit Polyvinylalkohollösung stabilisiert. Der empfohlene Zusatz von $Na_2S_2O_5$ ist ohne Einfluß. Calciumstörungen werden durch Zusatz einer Ca-Lösung zur Probe und zur Vergleichslösung eliminiert. Eisen, Aluminium und Phosphat werden durch Fällung abgetrennt. Durch den nassen Aufschluß der Probe kann die Abtrennung der Kieselsäure zeitsparend erfolgen. — *Ausführung. Trockene Veraschung.* 0,2 g der lufttrockenen Probe werden im Muffelofen bei 480—500° C verascht und 3mal mit konz. Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und wenig Wasser aufgenommen. —

Nasser Aufschluß. 0,2 g der lufttrockenen Probe werden mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure, 1,0 ml konz. Perchlorsäure sowie 10—15 ml konz. Salpetersäure versetzt und langsam erhitzt. Beim Auftreten von H_2SO_4-Nebeln und Farblosigkeit der Lösung ist die Oxydation beendet (nach 30—50 min). Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit etwas Wasser verdünnt. — *Bestimmung.* Die erhaltene Lösung wird mit 20 ml 34%iger Na-Acetatlösung erwärmt. Durch den Zusatz von 5 ml einer 0,235%igen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ werden Eisen, Aluminium und Phosphorsäure in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag wird heiß abfiltriert und gut ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und auf 200 ml aufgefüllt. Davon werden 50 ml, nacheinander mit 1 ml einer Lösung, die 1 mg CaO + 30 μg Mn/ml enthält, 10 ml einer 5%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung (täglich frisch herzustellen) 10 ml Polyvinylalkohollösung (siehe unten) und 7 ml einer 0,02%igen Titangelblösung versetzt. Zur Alkalisierung werden 4 ml 10 n Natronlauge zugegeben. Anschließend wird auf 100 ml aufgefüllt, und nach 15 min die Extinktion innerhalb von 30 min bei 540—550 mμ, oder im ELKO II mit dem Filter S55, gegen eine gleichbehandelte Blindlösung, der 5 ml 34%ige Na-Acetatlösung zugesetzt werden, gemessen. Der Magnesiumgehalt wird einer Eichkurve entnommen, die unter gleichen Bedingungen aufgestellt wird. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 20—200 μg Magnesium mit einem Fehler von $\pm$ 3%. — *Polyvinylalkohollösung.* 20 g Polyvinylalkohol werden mit 100 ml Glycerin verrührt und mit 400—500 ml heißem Wasser versetzt. Bis zur vollständigen Lösung wird auf 90° C erwärmt und eventuell filtriert. Das Volumen wird auf 1000 ml ergänzt.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **11**, 249—256 (1958). Landwirtsch. Versuchsstation Bladenhorst. H. Zimmer

In einer Arbeit über die spektrochemischen Methoden, angewandt auf mineralische Materialien in Verbindung mit Kohle, berichtet K. Dixon[1] zunächst über die verschiedenen gebräuchlichen Verfahren zur Lösungsanalyse. Der Verf. geht dann auf die Herstellung von Lösungen der Proben unterschiedlicher Eigenschaften und Zusammensetzungen ein: Kohlenasche wird in der Soda-Boratschmelze aufgeschlossen; zur Alkalibestimmung erfolgt der Aufschluß mit Schwefelsäure + 40% Fluorwasserstoffsäure; eine feuchte Veraschung der Kohle mit Salpetersäure dient der Zerstörung des organischen Materials und vermindert das Aufschäumen bei der dann folgenden Zugabe von Schwefelsäure. Nach dem Abrauchen wird Perchlorsäure zugegeben, um nach erneutem Eindampfen das Silicat auswaschen und abfiltrieren zu können. In tabellarischen Übersichten werden Vergleiche zwischen spektrochemischen, chemischen und flammenphotometrischen Bestimmungen von SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, TiO_2, Mn_3O_4, Na_2O und K_2O wiedergegeben. Für die Leuchtanregung verwendet Verf. eine Hochspannungsentladung mit 15000 V, 0,015 mH und 0,005 μF.

[1] Analyst **83**, 362—371 (1958). Coal Survey Lab., Nottingham (England).
J. van Calker

Die gaschromatographische Analyse des bei der katalytischen Oxydation von Äthylen erhaltenen Gemisches (Luft, Äthylen, Äthylenoxyd, Kohlenoxyd und Wasser) führten C. H. Amberg, E. Echigoya und D. Kulawic[1] mit Hilfe eines Zweistufen-Gaschromatographen mit einem Detektor ähnlich dem von M. C. Simmons und L. R. Snyder[2] beschriebenen durch. Es wurden folgende, aus Kupfer hergestellte Säulen verwendet: Säule 1, etwa 4,5 m lang, gefüllt mit 32,8 g n-Octadecan auf Celite 545 im Gewichtsverhältnis 40:100; Säule 2, etwa 2,25 m lang und mit 27,1 g Silicagel (35—80 mesh, Davison Nr. 12) gefüllt. Das mit einer Silicagelsäule vorgetrocknete Helium strömte mit einer Geschwindigkeit von 90 ml/min. Als Wärmeleitfähigkeitszellen dienten Gow-Mac Co.-Zellen (Modell 9285).

Der Brückenstrom betrug 200 ± 0,2 Milliamp. Das Strömungsschema der Apparatur wird angegeben. — *Durchführung der Analyse.* Nach dem Einführen der Probe sind beide Säulen hintereinandergeschaltet. Nach 5,5 min wird auf parallele Strömung umgeschaltet. Zu diesem Zeitpunkt sind Äthylenoxyd und Wasser noch in Säule 1, Kohlendioxyd und Äthylen aber schon in Säule 2. Die Luft hat bereits beide Säulen durchwandert. Äthylenoxyd und Wasser werden als erste registriert, dann folgen nach Umschalten der Polarität der Brücke aus Säule 2 die beiden oben genannten Komponenten. — Das Kalibrieren mit Eichmischungen wird ausführlich beschrieben. Für den Bereich der Komponentenkonzentration von 0,2 bis 0,3 % wird eine Genauigkeit von ± 5% für den Bereich von 1% aufwärts eine solche von ± 2% angegeben.

[1] Canad. J. Chem. **37**, 708—713 (1959). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 32 (1958); vgl. diese Z. **164**, 337 (1958). D. Jentzsch

Zur Bestimmung von metallischem Natrium neben Natriumhydrid in Mineralölproben verwenden A. E. Messner und L. B. Eddy[1] die Titration von 5 ml der Probe, gelöst in 25 ml Hexan und 15 ml flüssigem Ammoniak, mit einer Butylbromidlösung in Hexan. Das Butylbromid regiert hierbei nicht mit dem Natriumhydrid, wohl aber mit dem metallischen Natrium nach folgender Reaktionsgleichung:

$$2\,Na + C_4H_9Br + NH_3 \rightarrow NaBr + NaNH_2 + C_4H_{10}.$$

Der Äquivalenzpunkt dieser Titration ist erreicht, wenn die bekannte blaue Farbe des in flüssigem Ammoniak gelösten Natriums verschwindet. Die Genauigkeit der Methode liegt bei ± 1—2%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1971—1972 (1958). Callery Chem. Co., Pa. (USA).
Klaus Brodersen

Die Abtrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe aus Petroleumrückständen ohne Vortrennung gelingt nach R. D. Schwartz und D. J. Brasseaux[1] durch Adsorptionschromatographie an einer mit fein- und grobporigem Silicagel gefüllten Säule. Beim Eluieren mit Cyclohexan werden Asphalte, Harze und Aromaten festgehalten, während die gesätt. Kohlenwasserstoffe quantitativ ablaufen. — *Chromatographiesäule.* Ein Rohr von 40 cm Länge und 2 cm innerem ⌀ wird unter Zuhilfenahme eines Vibrators mit 25 g Davison Silicagel (Grade 912, 28—200 mesh) gleichmäßig gefüllt. Auf diese Schicht gibt man in der gleichen Art 25 g Davison Silicagel (Grade 70, 60—200 mesh) und befeuchtet die Kolonne mit 25 ml Cyclohexan. — *Arbeitsweise.* Etwa 1 g Ölrückstand wird gut mit 25 ml Cyclohexan durchgeschüttelt und mit wenig Cyclohexan in einen Scheidetrichter übergeführt, der auf die Chromatographiersäule aufgesetzt wird. Man läßt die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min auf die Kolonne tropfen und eluiert anschließend mit 150 ml Cyclohexan. Insgesamt 150 ml Eluat werden in einem gewogenen Kolben aufgefangen, auf einem etwa 80° C heißen Sandbad eingedampft und die gesätt. Kohlenwasserstoffe bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der weniger als 5% Aromaten enthaltende Rückstand wird dann zur weiteren Analyse aufgearbeitet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1999—2002 (1958). Shell Develop. Co., Houston, Tex. (USA). H. Garschagen

Zur Bestimmung von p,p′-Dioctyldiphenylamin in hydraulischen Ölen eignet sich nach S. W. Nicksic und S. H. Judd[1] die Farbreaktion mit Furfurol in stark schwefelsaurer Lösung. Die Reaktion kann allgemein zur Bestimmung von aromatischen primären und sekundären Aminen herangezogen werden. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Öl werden in einem 50 ml graduierten Schüttelzylinder mit 40 ml Isopropanol

und 10 ml 18 n Schwefelsäure gemischt. Nach Zugabe von 0,5 g Celite (Johns-Manville Corp. Nr. 503 oder 535) filtriert man durch Glaswolle ab, wobei man die ersten Anteile verwirft. Von dem gegebenenfalls durch Zentrifugieren geklärten Filtrat versetzt man 10 ml mit 1,00 ml Furfurol (10 vol-%ig in Isopropanol) und photometriert bei 385 mμ gegen einen Blindwert (10 ml Filtrat + 1 ml Isopropanol). Zur Aufstellung einer *Eichkurve* werden 2, 5 und 10 ml Standardlösung (1 mg 99%iges p,p'-Dioctyldiphenylamin/ml Isopropanol) wie oben behandelt. — Nach den Beleganalysen werden Gehalte von 0,1—2% reproduzierbar wiedergefunden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2002—2004 (1958). Res. Corp., Richmond, Calif. (USA).
H. Garschagen

Die quantitative Bestimmung von Natriumlaurylsulfat (NLS) führt P. Schaller[1] *mittels des p-Toluidin-Verfahrens* durch. — *Arbeitsweise.* Man löst 1—2 g (genau gewogen, E) des Analysenmaterials in einem 250 ml-Scheidetrichter in 80 ml dest. Wasser, macht die Lösung mit 10%iger Salzsäure kongosauer, fügt 15 ml p-Toluidin-Reagenslösung (siehe unten) und 50 ml Äther zu und schüttelt kräftig durch. Nach Absitzen der Phasen läßt man die wäßrige Schicht in einen zweiten Scheidetrichter ab, schüttelt sie erneut mit 25 ml Äther aus, trennt sie ab und benützt sie zur Bestimmung des Natriumsulfatgehaltes. Die vereinigten, durch Nachspülen quantitativ gesammelten Ätherauszüge schüttelt man nochmals mit einem Gemisch von 10 ml p-Toluidin-Reagens und 40 ml dest. Wasser kräftig durch und verwirft die wäßrige Schicht. Die Ätherlösung bringt man in 100 ml 96%igen Alkohol, der nach Zusatz von 15 Tr. einer 0,1%igen Lösung von o-Kresolrot in reinem Methanol mit 0,1 n Natronlauge auf Farbumschlag nach Violett titriert wurde. Dabei schlägt der Indicator wieder nach Gelb um. Unter kräftigem Umschütteln titriert man mit 0,1 n Natronlauge die allmählich trüb werdende und emulgierende Lösung auf bleibende Violettfärbung (Verbrauch *a* ml). Nun versetzt man die austitrierte Lösung mit 1 ml Kaliumchromatlösung, säuert mit 0,1 n Schwefelsäure bis zum Umschlag nach Gelb an und titriert mit 0,1 n Silbernitratlösung nach bekannter Methode (Verbrauch *b* ml). Durch Einsetzen der gefundenen Werte in die Gleichung: $(a - b) \cdot$ Äquivalentgewicht NLS/E $\cdot$ 100 erhält man den Prozentgehalt an NLS. — *p-Toluidin-Reagens.* Man löst 100,0 g p-Toluidin in 78 ml 38%iger Salzsäure, füllt mit dest. Wasser auf 1000 ml auf und bringt erforderlichenfalls mit Salzsäure auf p_H 2.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **34**, 204—213 (1959). Pharmaz. Inst., Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich (Schweiz). K. Söllner

5. Toxikologische Analyse

Ein Schnellverfahren für die Isolierung und Reinigung basischer Arzneistoffe aus Gewebe, insbesondere Leber, beschreiben L. R. Goldbaum und M. A. Williams[1]. — *Arbeitsweise.* Man homogeniert 50 ml Gewebe mit dem gleichen Volumen Wasser in einem Waring blender und bringt den Gewebebrei durch Nachspülen mit kleinen Mengen Wasser quantitativ in einen 1 l-Schütteltrichter. Nach Zusatz von 10 ml gesättigter Natriumhydroxydlösung fügt man 400 ml Äther zu, schüttelt einige Minuten durch, läßt absitzen und filtriert die organische Phase. 300 ml des Ätherauszuges schüttelt man einige Minuten lang mit 75 ml 0,5 n Schwefelsäure durch, dann bringt man die Säureschicht in einen Schütteltrichter, alkalisiert sie mit starker Natronlauge und zieht sie mit 200 ml Äther aus. Man verdampft den Äther auf dem Wasserbad bis auf einen Rest von etwa 5 ml, bringt dieses Konzentrat unter Nachspülen mit Äther in ein Glas mit 25 ml Inhalt, versetzt mit 1 Tr. Eisessig und verdampft unter Umschwenken den restlichen Äther. Zuletzt nimmt man den Rückstand in einigen Tropfen Wasser auf und gibt 1 ml absoluten

Alkohol zu dieser Lösung. Aliquote Teile dieser Lösung unterwirft man der papierchromatographischen oder elektrophoretischen Entwicklung (apparative Angaben im Original). Die getrockneten Streifen untersucht man zunächst im UV-Licht bei 255 mμ, wobei fluorescierende Substanzen, wie *Chinin*, *Chinacin* und andere erkannt und markiert werden können. Stark UV-Licht absorbierende Stoffe, wie *Strychnin* oder manche *Antihistaminica* zeigen sich in Form von dunklen Flecken. Durch anschließendes Besprühen der Chromatogramme mit Jodplatinsäure-Reagens (45 ml 10%iger Kaliumjododlösung + 5 ml einer 5%igen Lösung von Platinchlorid in 1 n Salzsäure + 100 ml dest. Wasser) lassen sich zahlreiche basische Arzneistoffe infolge der Bildung blauer oder schwarzer Flecken erkennen (Photos im Original). Liegen *ephedrinähnliche Substanzen* vor, so besprüht man die Papiere nach Ausschneiden der durch Jodoplatinsäure entstandenen Flecken zunächst mit 2%iger Natriumcarbonatlösung und dann mit einer 0,5%igen alkoholischen Lösung von Dinitrofluorbenzol. Aliphatische Amine sowie die Körper der genannten Stoffklasse färben sich hierbei tiefgelb. Schließlich eluiert man jeden der vorher ausgeschnittenen blauen und schwarzen Flecken mit einer Lösung von 0,2 g Natriumsulfit in 3 ml 0,5 n Natronlauge und schüttelt die Eluate mit Äther oder Chloroform aus. Die Eindampfrückstände dieser Auszüge bestehen aus hochgereinigten Basen, die nach bekannten Methoden identifiziert und mittels ihrer UV-Absorption bestimmt werden können.

[1] J. forensic Sci. 4, 144—152 (1959). Armed Forces Inst. Pathol., Washington, D. C. (USA). K. Söllner

Über die Isolierung reiner Barbiturate in der toxikologischen Analyse mittels fraktionierter Ausschüttelung berichten A. Dressler, M. Müller und H. Schönfeld[1]. — *Verfahren.* Man mischt die zerkleinerten zu untersuchenden Organe mit der 3—4fachen Menge weinsäurehaltigem Alkohol, versetzt mit der für die Bindung des Wassers notwendigen Menge wasserfreiem Natriumsulfat, läßt 24 Std stehen, filtriert und wäscht den Rückstand mit Alkohol nach. Dann dampft man die äthanolischen Auszüge in einem Langhals-Rundkolben, der auf je 100 g Analysenmaterial mit 15 g Ammoniumsulfat beschickt ist, im Vakuum bei 50—60° C Wasserbadtemperatur ein, indem man jeweils nur eine kleine Menge des Äthanolextraktes in den Kolben gibt (Skizze des Apparates im Original), nimmt unter Nachspülen mit insgesamt 40 ml heißem Wasser den Rückstand auf, filtriert und extrahiert den Filterrückstand noch 2mal mit je 40 ml heißem Wasser. Die vereinigten Filtrate perforiert man 3 Std lang mit Äther (A). Nun schüttelt man den Ätherextrakt A, der etwa 50—60 ml messen soll, mit 15 ml Pufferlösung von p_H 7,4 nach Sörensen aus, trennt die wäßrige Phase ab und bestimmt mit Indicatorpapier deren p_H-Wert. Die Ausschüttelungen mit Pufferlösung wiederholt man, bis der letzte Auszug neutral reagiert. Dann wäscht man die vereinigten wäßrigen Auszüge 2mal mit Äther, gibt diesen wieder zur Ätherlösung A, säuert die wäßrigen Auszüge an und extrahiert sie wieder erschöpfend mit Äther. Diese Ätherauszüge untersucht man nach Abdampfen des Lösungsmittels papierchromatographisch. Schließlich schüttelt man die Ätherlösung A 3mal mit je 20 ml 3%iger Sodalösung aus, vereinigt die Auszüge, säuert sie an und schüttelt sie dann 2mal mit Chloroform aus. Man dampft dieses ab und führt mit dem Rückstand die bekannten Trennungen und Reaktionen durch. In jedem Falle ist das ausgeschüttelte Material wesentlich reiner als das nach den bisher gebräuchlichen Methoden gewonnene. Eine Tabelle gibt das Verhalten der wichtigsten Schlafmittel bei der Extraktion und Papierchromatographierung an. Die Arbeit enthält ferner Angaben über die nach der beschriebenen Methode durchgeführten Untersuchung zweier forensischer Fälle.

[1] Arch. Toxikol. 17, 286—292 (1959). Humboldt-Univ. Berlin. K. Söllner